

**Synthesen neuartiger mono-, di - und
trinuclearer Meropolymethin - und Polymethin-
oxonolfarbstoffe aus Pyryliumsalzen
und substituierten Malondialdehyden**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Brigitte Schäfer

aus Wetzlar

Marburg/Lahn 1973

**Synthesen neuartiger mono-, di - und
trinuclearer Meropolymethin - und Polymethin-
oxonolfarbstoffe aus Pyryliumsalzen
und substituierten Malondialdehyden**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Brigitte Schäfer
aus Wetzlar

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am: 19.10.1973
Tag der mündlichen Prüfung am: 7.11.1973
Berichterstatter: Prof. Dr. Chr. Reichardt
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

A.	<u>Allgemeiner und theoretischer Teil</u>	Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung der Ausgangsprodukte	6
	2.1. Pyrylium - und Thiapyrylium-salze	6
	2.2. Substituierte Malondialdehyde	7
3.	Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, neutralen γ -Nitro-tetramethin-oxonol-Farbstoffe	7
	3.1. Synthese der γ -Nitro-tetramethin-oxonole	7
	3.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Nitro-tetramethin-oxonole	10
	3.3. UV/VIS-Spektren der γ -Nitro-tetramethin-oxonole	14
4.	Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, neutralen γ -Formyl-tetramethin-oxonol-Farbstoffe	19
	4.1. Synthese der γ -Formyl-tetramethin-oxonole	19
	4.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-tetramethin-oxonole	20
	4.2.1. Bestimmung der Rotationsbarriere	24
	4.3. UV/VIS-Spektren der γ -Formyl-tetramethin-oxonole	26
5.	Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, kationischen γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe	27
	5.1. Synthese der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe	27
	5.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe	29
	5.3. UV/VIS-Spektren der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe	32
6.	Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, kationischen γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe	36
	6.1. Synthese der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe	36
	6.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe	37
	6.3. UV/VIS-Spektren der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe	39

7.	Darstellung und Eigenschaften des symmetrischen, kationischen γ -Formyl-pentamethin-oxonols und -thiaoxonols sowie des entsprechenden γ -Brom-pentamethin-oxonols	43
7.1.	Synthese des γ -Formyl-pentamethin-oxonols, -thiaoxonols und des γ -Brom-pentamethin-oxonols	43
7.2.	Struktur und Eigenschaften des γ -Formyl-pentamethin-oxonols, -thiaoxonols und des γ -Brom-pentamethin-oxonols	44
7.3.	UV/VIS-Spektren des γ -Formyl-pentamethin-oxonols, -thiaoxonols und des γ -Brom-pentamethin-oxonols	46
7.3.1.	Einfluß der Formylgruppe auf das UV/VIS-Spektrum	48
7.3.2.	Einfluß des Bromsubstituenten auf das UV/VIS-Spektrum	52
8.	Darstellung und Eigenschaften von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen	54
8.1.	Synthese von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen	54
8.1.1	Synthese des symmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonols	54
8.1.2.	Synthese der unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe	55
8.2.	Struktur und Eigenschaften von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen	58
8.2.1.	Struktur und Eigenschaften des symmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonols	58
8.2.2.	Struktur und Eigenschaften der unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe	62
8.3.	UV/VIS-Spektren von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen	63
9.	Zur Nomenklatur von trinuclearen Polymethin-Farbstoffen	67
10.	Zusammenfassung der Ergebnisse	69

3. <u>Experimenteller Teil</u>	71
Vorbemerkungen	71
Beschreibung der Versuche	72
1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	72
2. Darstellung der γ -Nitro-tetramethin-oxonol- und-thiaoxonol Farbstoffe	72
3. Darstellung der γ -Formyl-tetramethin-oxonol und -thiaoxonol-Farbstoffe	79
4. Darstellung der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe	81
5. Darstellung der γ -Formyl-und γ -Aryl-meropenta- methin-Farbstoffe	83
6. Darstellung des γ -Formyl-pentamethin-oxonols und -thiaoxonols sowie des γ -Brom-pentamethin-oxonols	84
7. Darstellung der [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffe	87
8. Chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration an Eu (DPM) ₃	91
9. Chemische Verschiebung von Derivaten des 1.3.3-Tri- methyl-indolins	92
4. <u>Literaturverzeichnis</u>	93

Hinweise

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Ziffern, die Tabellen und Abbildungen mit arabischen Zahlen bezeichnet.

Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis. Die Literatur wurde nach den Chemical Abstracts bis Januar 1973 berücksichtigt; spätere Arbeiten wurden aus Fachzeitschriften entnommen.

Allgemeiner und theoretischer Teil

Einleitung und Problemstellung

Polymethinfarbstoffe mit Sauerstoff als Endgruppenatom ("Oxonole") lassen sich im wesentlichen in drei Gruppen von Polymethin-oxonol-Farbstoffen gliedern:

- Vinyloge Carboxylat-Anionen der allgemeinen Formel

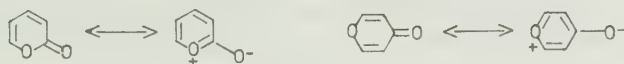
$$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{O}^- \longleftrightarrow ^-\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O} \quad n=0,1,2,\dots$$
 Anionische, symmetrische Polymethin-oxonol-Farbstoffe
- Vinyloge tertiäre Carboxonium Ionen der allgemeinen Formel

$$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{O}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{R}$$
 Kationische, symmetrische Polymethin-oxonol-Farbstoffe
- Vinyloge Carbonsäureester der allgemeinen Formel

$$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{O}-\text{R} \longleftrightarrow ^-\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{R}$$
 Neutrale, unsymmetrische dipolare Meropolymethin-Farbstoffe (Polymethin-oxonole)

Ganz analoge Verbindungen lassen sich mit Schwefel als Endgruppenatom formulieren (Thiaoxonole).

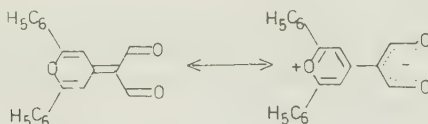
Während für die unter a) und b) genannten Oxonole insbesondere von R. Wizinger¹⁾ eine große Anzahl von Farbstoffen synthetisiert wurden, sind elektroneutrale, unsymmetrische Meropolymethine vom Typ c) bisher kaum bekannt geworden. Als Vertreter der unter c) genannten Gruppe sind lediglich α - und γ -Pyrone,



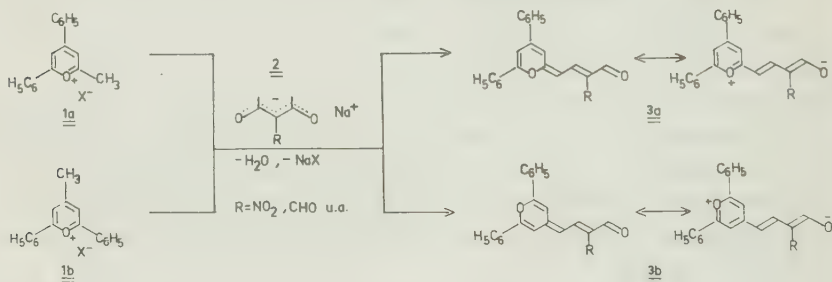
ein in einem Schweizer Patent²⁾ beschriebener Farbstoff



und der von van Allen³⁾ synthetisierte 2,6-Diphenyl-4-pyranyliden-malondialdehyd beschrieben.



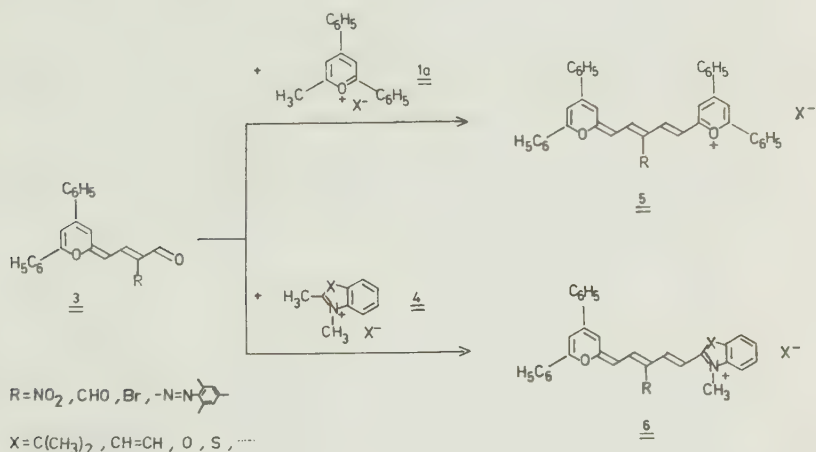
Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diese systematische Lücke in der Reihe der vinylogenen Carbonsäureester durch die Synthese neutraler, unsymmetrischer Tetramethin-oxonole 3 auffüllen zu helfen. Hierzu bietet sich die Kondensation substituierter Malondialdehyde 2 mit 2- bzw. 4-methyl-substituierten Pyryliumsalzen 1 nach folgendem Reaktionsschema an.



Schema 1: Darstellung neutraler, unsymmetrischer Tetramethin-oxonole

Als Reaktionsprodukte sind neutrale, unsymmetrische Tetramethin-oxonole 3 zu erwarten, bei denen das eine Kettenendatom Bestandteil eines α - oder γ -Pyranrings ist, das andere in einer Formylgruppe vorliegt. Derartige Polymethin-oxonole sind bisher unbekannt. Diese neuartigen Farbstoffe sollen insbesondere hinsichtlich ihrer UV-spektroskopischen

Eigenschaften und deren Lösungsmittelabhängigkeit untersucht werden. Weiterhin ist zu prüfen, inwieweit sich die gewählte Darstellungsmethode auf Thiapyryliumsalze übertragen läßt. Schließlich interessiert, ob sich die Tetramethin-oxonole 3 nicht mit weiterem methyl-substituiertem Pyryliumsalz zu γ -substituierten Pentamethin-pyrylooxonolen 5 umsetzen lassen. Die Reaktionen des Tetramethin-oxonols 3 mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocyclischen Immoniumsalzen 4 sollten auch die Synthese unsymmetrischer, γ -substituierter Pentamethin-Farbstoffe der Struktur 6 ermöglichen.

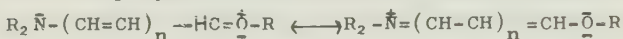


Schema 2: Darstellung γ -substituierter, symmetrischer und unsymmetrischer Pentamethin-Farbstoffe aus Tetramethin-oxonolen

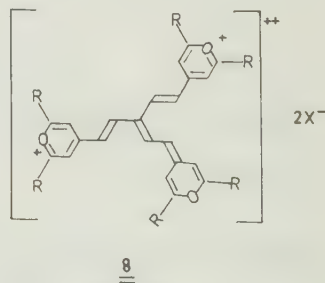
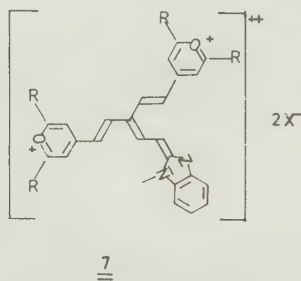
Derartige symmetrische und unsymmetrische, γ -substituierte Pentamethin-pyrylo-Farbstoffe sind in der Literatur nur wenig beschrieben. Insbesondere die Farbstoffe vom Typ 6 sind bisher kaum bekannt. Lediglich das Alkylierungsprodukt aus 3-Dialkylamino-acrolein und Dimethylsulfat ist beschrieben

worden⁴⁾.

Es handelt sich bei diesen Farbstoffen nicht um Merocyanine (= vinyloge Säureamide), sondern um Vinyloge eines am Sauerstoff alkylierten Säureamids, die nach Dähne⁵⁾ allgemeiner als Meropolymethine bezeichnet werden können.



Mit dem von Z. Arnold⁶⁾ synthetisierten Formylmalondialdehyd sollten in Anlehnung an die Ergebnisse von Reichardt und Mormann⁷⁾, durch die Reaktion aller drei Aldehydgruppen des Triformylmethans mit CH-aciden Reaktionspartnern, die Synthese von unsymmetrischen, trinuclearen [2.2.2] Heptamethincyaninen 7 mit Immonium- und Pirylo-endgruppen, sowie die Darstellung von symmetrischen, trinuclearen [2.2.2] Heptamethin-oxonolen 8 möglich sein. Dabei sind die zuletzt genannten Farbstoffe des Typs 8 von besonderem Interesse, da lediglich das trinucleare [0.0.0] Monomethin des 2,6-Diphenylpyryliumsalzes in der Literatur beschrieben ist³⁾.



Außer der rein präparativen Seite interessierte naturgemäß die Lichtabsorption dieser neuartigen γ -substituierten, symmetrischen und unsymmetrischen Polymethin-pirylo-Farbstoffe 5, 6, 7 und 8 im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution, Konfiguration und Konformation und Absorption. Wegen des speziellen π -Elektronenzustandes sollten außer

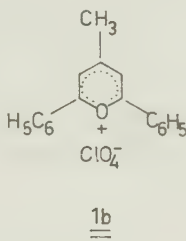
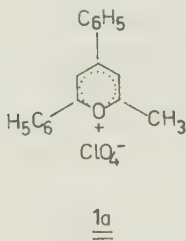
den Farbstoffen 3 insbesondere auch die Farbstoffe 6 und 7 die Erscheinung der Solvatochromie zeigen, d.h. die Lage der längstwelligen Absorptionsbande sollte von der Polarität des Lösungsmittels abhängen.

Schließlich dürfte auch der γ -Substituent in der Polymethinkette die Lage der längstwelligen Bande in theoretisch voraussagbarer, aber experimentell zu verifizierender Weise beeinflussen.

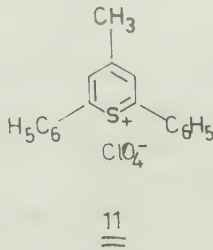
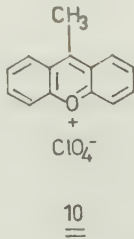
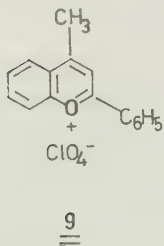
Darstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. Pirylium - und Thiapyryliumsalze

Die Darstellung der als Ausgangsverbindungen benötigten Piryliumsalze erfolgte nach literaturbekannten Verfahren. Die Synthese der 2,4,6 - trisubstituierten Piryliumsalzen gelingt nach Dilthey⁸⁾ durch Acylierung von α , β - ungesättigten Methylketonen mit Carbonsäuren. Nach dieser C_1 , C_4 - Ring-schlußsynthese läßt sich das 4,6-Diphenyl-2-methyl-pirylium-perchlorat 1a gewinnen. Die Darstellung des 2,6- Diphenyl-4-methyl-pirylium-perchlorats 1b ermöglicht ein C_2 , C_3 -Ring-schluß aus Acetophenon und Aethylidenacetophenon⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾.



Durch die Reaktion der entsprechenden Pyrone mit Grignard - Verbindungen (Methylmagnesiumbromid) lassen sich das 4-Methyl-flavylium-perchlorat 9^{12) 13)}, das 3-Methyl-xanthylium -perchlorat 10¹⁴⁾ und das 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat 11 synthetisieren¹⁵⁾.

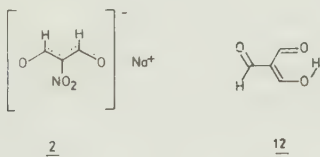


2. Substituierte Malondialdehyde

Die Darstellung der als Ausgangsprodukte benötigten substituierten Malondialdehyde erfolgte ebenfalls entsprechend den Angaben in der Literatur.

Der Nitromalondialdehyd 2 läßt sich nach der Methode von Hill und Sanger ¹⁶⁾ in Form seines Kalium- bzw. Natriumsalzes durch Einwirkung des entsprechenden Alkalinitrits auf Mucobromsäure synthetisieren. Diese Methode wurde von P.F. Fanta ¹⁷⁾ verbessert.

Nach der Vorschrift von Z. Arnold ¹⁸⁾ läßt sich der Formylmalondialdehyd (Triformylmethan) 12 durch Vilsmeierformylierung von 3-Dimethylaminoacrolein mit Dimethylformamid und Phosgen und anschließender Hydrolyse mit wässriger Natriumcarbonatlösung gewinnen.



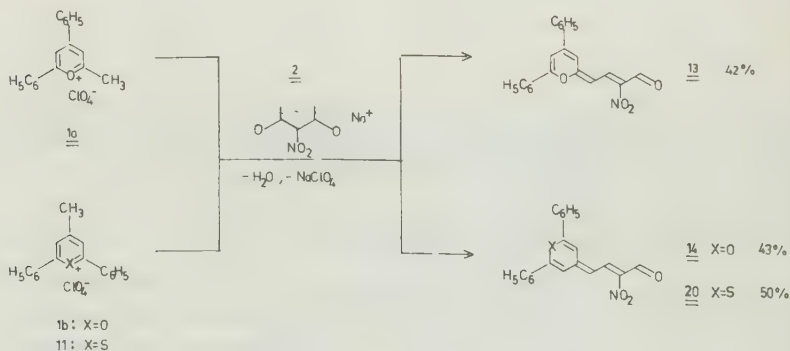
3. Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, neutralen γ -Nitro-tetramethin-oxonol-Farbstoffe

1. Synthese der γ -Nitro-tetramethin-oxonole

γ -Nitro-tetramethin-merocyanine ²¹⁾ sind von C. Reichardt ausführlich untersucht worden. Ihre Darstellung gelingt durch einfache basenkatalysierte Aldolkondensation heterocyclischer Immoniumsalze mit dem Natriumsalz des Nitromalondialdehyds durch Erhitzen in Äthanol/Piperidin. Die Synthese der entsprechenden γ -Nitro-tetramethin-oxonole aus methyl-substituierten Pyryliumsalzen und dem Natrium-

salz des Nitromalondialdehyds läßt sich unter Zusatz einer Base wegen der leichten Aufspaltung des Piryliumringes nicht realisieren. Hingegen können durch Umsetzung des 4,6-Diphenyl-2-methyl-(1a) bzw. des 2,6-Diphenyl-4-methyl-pirylium-perchlorats (1b) mit Natrium-nitromalondialdehyd 2 in Acetanhydrid bei Raumtemperatur in vergleichsweise guten Ausbeuten und in hoher Reinheit die γ -Nitro-tetramethin-oxonole 13 und 14 gewonnen werden.

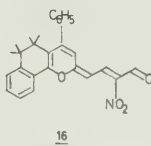
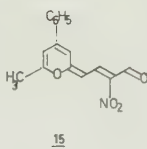
Die präzise Einhaltung der durch langwierige Optimierungsversuche ermittelten Reaktionsbedingungen ist für das Gelingen dieser Reaktionen (wie auch aller folgenden Reaktionen) von größter Bedeutung. Da sich die Farbstoffe wegen der geringen Löslichkeit schlecht umkristallisieren ließen, erfolgte die weitere Reinigung bis zur Schmelzpunktskonstanz in der Regel durch mehrfache Heißeextraktion mit organischen Lösungsmitteln (Aethanol, Aceton) oder binären Lösungsmittelgemischen (Aethanol/Aceton).



Schema 3: Darstellung der γ -Nitro-tetramethin-oxonole und -thiaoxonole

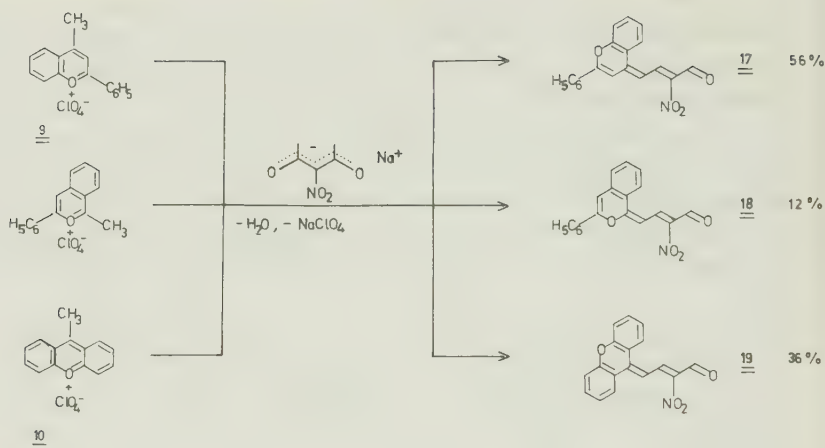
Die Synthese des 4-(3'-Nitro-3'-formyl-allyliden)-2,6-diphenyl-thiapyrans 20 gelang bei 25° in Acetanhydrid ohne Zusatz einer Base aus dem entsprechenden 4-methyl-substituierten Thiapyryliumsalz 11 .

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden durch Variation des Pyryliumsalzes aus 2,6-Dimethyl-4-phenyl- und 2-Methyl-4-phenyl-dihydro(5,6)-naphto [1.2-b] -pyrylium-perchlorat die entsprechenden γ -Nitro-tetramethin-oxonole 15 und 16 gewonnen.



Aus der Reihe der methylsubstituierten Benzopyryliumsalze sind die γ -Nitro-tetramethin-oxonole des Flavans, des 3-Phenyl-isochromans und des Dibenzopyrans dargestellt worden (17, 18, 19)⁺ .

+ Nach der in der Cyaninchemie üblichen Nomenklatur erscheint im Namen im allgemeinen nur die Zahl der nicht in einem Ring enthaltenen Methingruppen zwischen den terminalen Sauerstoffatomen. So ist 13 ein Tetramethin-oxonol, obwohl sich zwischen den beiden Kettenendatomen insgesamt fünf Methingruppen befinden. Schon wegen des Spektrenvergleichs wäre es eigentlich sinnvoller, von Pentamethin-oxonolen zu sprechen. Es sollen aber hier die herkömmlichen Nomenklaturregeln benutzt werden.



Schema 4: Darstellung benzokondensierter γ -Nitro-tetramethin-oxonole

Die Bildung dieser Farbstoffe verläuft vermutlich wie die Deuterierung der entsprechenden Pyryliumsalze¹⁹⁾ uber die freien Methylenbasen der Pyryliumsalze, die bisher noch nicht isoliert werden konnten. Der intermediär gebildete Enolther reagiert mit der Aldehydgruppe des Natrium-nitromalondialdehyds unter Wasserabspaltung zu dem elektro-neutralen unsymmetrischen Tetramethinoxonol.

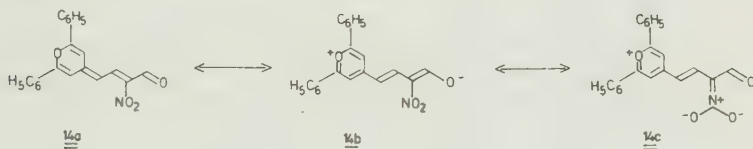
3.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Nitro-tetramethin-oxonole

Die γ -Nitro-tetramethin-oxonole 12-20 sind thermisch stabile, hochschmelzende Verbindungen.

Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalysen, UV/VIS- und IR- Spektren gesichert.

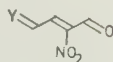
Die C=O - Valenzschwingung α , β - γ , δ -ungesättigter Aldehyde, deren Struktureinheit in den dargestellten Tetra-

methin-oxonolen vorliegt, weist eine Wellenzahl von ca. 1675 cm^{-1} auf. Betrachtet man die IR-Daten der dargestellten Verbindungen, so findet man bei den Farbstoffen 13-16 und 20 eine im Vergleich zu den doppelt ungesättigten aliphatischen Aldehyden starke Verschiebung der C=O-Valenzschwingungsbande nach niedrigeren Wellenzahlen. Die C=O-Valenzschwingungen der genannten Verbindungen liegen mit 1640 cm^{-1} im Bereich der Carbonylabsorption des Tropons, dessen niedrige Wellenzahl von 1638 cm^{-1} von der mesomeren Beteiligung der dipolaren Tropyliumform herrührt. Die Verschiebung der C=O-Valenzschwingungsbande der dargestellten Verbindungen zu niedrigeren Wellenzahlen läßt vermuten, daß es sich bei den genannten Farbstoffen im Grundzustand um dipolare Moleküle handelt, deren Elektronenzustand im Grundzustand vor allem durch die mesomeren Grenzstrukturen 14b und 14c bestimmt wird.



Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Ringvalenzschwingungen 2,4,6-trisubstituierter Pyryliumsalze im Bereich um 1643 cm^{-1} liegen. Ein Zusammenfallen der C=O- und C=C-Valenzschwingungen kann deshalb nicht ausgeschlossen werden. Bei den Farbstoffen 13-16 und 20 sind im Bereich von $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ mehrere Banden vorhanden, teils scharf getrennt, teils als Schulter zu erkennen, deren genaue Zuordnung sehr problematisch ist.

Tabelle 1. IR-Daten der neutralen, unsymmetrischen
 γ -Nitro-tetramethin-oxonole und -thiaoxonole



Verbindung		$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]
Nr.	Y	
<u>15</u>		1642
<u>13</u>		1643
<u>16</u>		1644
<u>18</u>		1666
<u>20</u>		1653
<u>14</u>		1641
<u>17</u>		1667
<u>19</u>		1674

Aus der Reihe der dipolaren Farbstoffmoleküle fallen die benzokondensierten γ -Nitro-tetramethin-oxonole des Isochromans 18, des Flavans 17 und des Dibenzopyrans 19 mit ihren IR-spektroskopischen Daten heraus. Ihre C=O-Valenzschwingungsbanden sind gegenüber denen der $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Aldehyde nur wenig oder überhaupt nicht verschoben. Es wird daher angenommen, daß diese Farbstoffe im elektronischen Grundzustand vorwiegend als unpolare Moleküle vorliegen. Näheren Aufschluß hierüber sollte das Dipolmoment dieser Verbindungen geben, dessen Bestimmung wegen der äußerst schlechten Löslichkeit dieser Farbstoffe jedoch unmöglich ist.

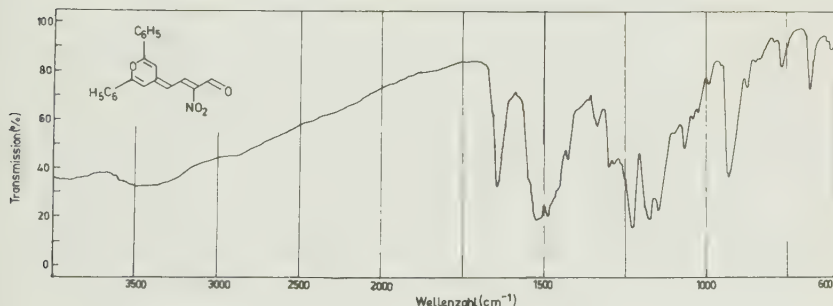


Abbildung 1: IR-Spektrum von Verbindung 14 (in KBr)

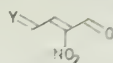
N^{•••} O-Valenzschwingungsbanden der Nitrogruppe im Bereich um 1550 cm⁻¹ und 1340 cm⁻¹ beobachtet man nur bei den Farbstoffen 13, 14, 16 und 19. Bei allen anderen γ -Nitrotetramethin-oxonolen kann die Lage der von der Nitrogruppe herrührenden N^{•••} O-Valenzschwingungsbanden nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Ein Konstitutionsbeweis durch

Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums ist wegen der äußerst schlechten Löslichkeit aller Farbstoffe selbst bei höheren Temperaturen unmöglich.

3.3. UV/VIS-Spektren der γ -Nitro-tetramethin-oxonole

Alle dargestellten Oxonol-Farbstoffe lösen sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer bzw. roter Farbe (19). Die längstwelligsten Absorptionsmaxima liegen, gemessen in Methanol, im Bereich von 530-580 nm. Eine Ausnahme bildet der Dibenzopyranfarbstoff 19, dessen Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 474 nm aufweist. Verminderte Konjugation infolge sterischer Behinderung der Planarität des Moleküls könnte für diese hypsochrome Verschiebung verantwortlich gemacht werden.

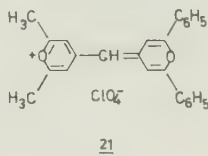
Tabelle 2. Absorptionsmaxima der neutralen, unsymmetrischen γ -Nitro-tetramethin-oxonole in Methanol und Benzol



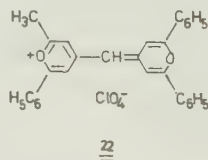
a) wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindungen konnten die Extinktionskoeffizienten nicht bestimmt werden

Verbindung		λ (CH ₃ OH)	log ϵ	λ (C ₆ H ₆)	$\Delta\lambda = \lambda$ (C ₆ H ₆) - λ (CH ₃ OH)
Nr.	Y	[nm]		[nm]	[nm]
<u>15</u>		548	4,59	564	16
<u>12</u>		574	4,58	599	25
<u>16</u>		560	4,52	658	98
<u>18</u>		558	- a)	560	2
<u>20</u>		578	- a)	590	12
<u>14</u>		547	4,86	560	13
<u>17</u>		559	4,69	560	1
<u>19</u>		474	4,01	487	13

Allgemein läßt sich feststellen, daß ankondensierte Phenylringe einen hypsochromen Effekt bewirken. (13 $\rightarrow$ 18 ; 17 $\rightarrow$ 19). Der Ersatz einer Methylgruppe des Farbstoffs 15 durch eine Phenylgruppe (Farbstoff 13) hat den relativ geringen bathochromen Effekt von 26 nm zur Folge. Ein ähnlicher Effekt gleicher Größe ist bei den Monomethinoxonolen 21 und 22 zu beobachten ²⁰⁾.



$\lambda = 504 \text{ nm}$ (in CH_3CN)



$\lambda = 529 \text{ nm}$ (in CH_3CN)

Ersetzt man im Farbstoffmolekül 14 den Sauerstoff des Pyranrings durch Schwefel (Farbstoff 20), so wird die längstwellige Absorptionsbande um 31 nm bathochrom verschoben. Wegen der geringeren Elektronegativität des Schwefels ist eine Zunahme der Aromatisierungstendenz des Thiapyryliumrestes gegenüber der des Pyryliumrestes des Farbstoffs 14 zu erwarten. Die dipolare mesomere Grenzstruktur ist stärker am Grundzustand beteiligt.

Betrachtet man die in Benzol gemessenen UV/VIS-Spektren der γ -Nitro-tetramethin-oxonole mit denen, die in Methanol aufgenommen wurden, so lassen sich folgende Feststellungen treffen: die Farbstoffe 13, 14, 15 und 20 weisen in Uebereinstimmung mit der angenommenen dipolaren Struktur eine deutliche, wenn auch geringfügige hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität um ca. 10-25 nm auf ("negative Solvatochromie").

Diese negative Solvatochromie beruht im wesentlichen auf der

stärkeren Stabilisierung des dipolaren Elektronengrundzustandes relativ zum Elektronenanregungszustand durch polare Lösungsmittel.

Auch der Xanthyliumfarbstoff 19 weist mit einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande um 13 nm (487 nm $\rightarrow$ 474 nm) beim Uebergang Benzol $\rightarrow$ Methanol eine negative Solvatochromie auf, obwohl die Lage der C=O-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum einen weniger dipolaren Elektronengrundzustand nahelegte (vgl. Tab. 1). Der Solvatochromieumfang aller Farbstoffe von Tab. 2 ist jedoch mit ca. 10-20 nm so gering, daß Schlußfolgerungen über den dipolaren Charakter der Farbstoffmoleküle im Grundzustand nur mit Vorbehalt gezogen werden können, da neben den Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräften auch andere zwischenmolekulare Kräfte die Solvatochromie hervorrufen können.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der längstwelligsten Absorptionsbanden der Farbstoffe 17 und 18 ist vernachlässigbar klein. Diese Tatsache spricht für einen stärker unpolaren Grundzustand dieser Farbstoffmoleküle relativ zum optisch angeregten Zustand. Bei der Beteiligung einer dipolaren mesomeren Grenzstruktur am Grundzustand würde die Aromatizität der ankondensierten Ringe partiell aufgehoben, was energetisch ungünstig ist. Eine energetische Stabilisierung des dipolaren Elektronengrundzustandes durch ein polares Lösungsmittel ist demnach nicht gegeben.

Die Intensitäten der längstwelligsten Banden der γ -Nitrotetramethin-oxonole des Isochromans 18 und Flavans 17, gemessen in Methanol, nehmen beim Uebergang zum Benzol zu, während die intensivsten Banden bei 520 nm und 525 nm an Intensität verlieren.

Bei den Farbstoffen 13-16 und 20 läßt sich bei der Betrachtung der in Benzol gemessenen UV/VIS-Spektren eine Aufspaltung der längstwelligsten Bande erkennen. Entweder ist im weniger polaren Benzol eine Schwingungsfeinstruktur zu erkennen-

das längstwellige Maximum wäre dann der O-O- Uebergang und die gefundene Verschiebung beim Wechsel des Lösungsmittels nach Methanol könnte als negative Solvatochromie interpretiert werden - , oder die beiden in der Benzol-Lösung auftretenden Banden sind auf das Auftreten von E/Z - Isomeren zurückzuführen. Am deutlichsten ist diese Aufspaltung bei dem Farbstoff 16 zu beobachten.

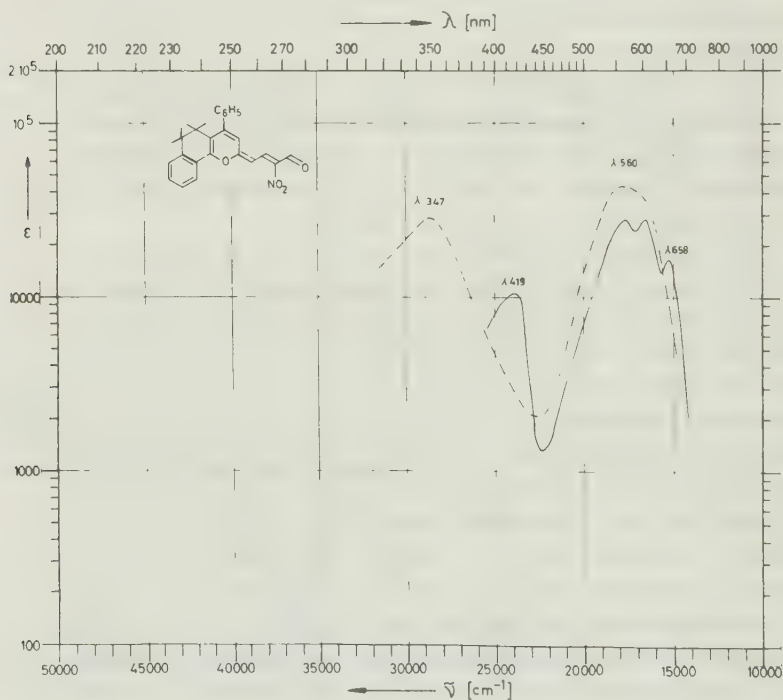


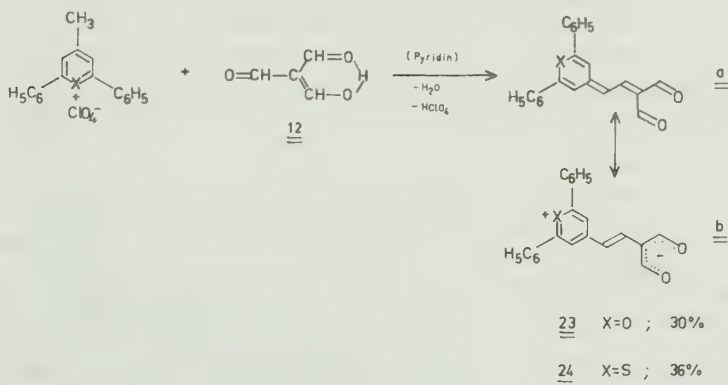
Abbildung 2. UV/VIS-Spektren von Farbstoff 16
in Methanol (---) und Benzol (—)

Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, neutralen
 γ -Formyl-tetramethin-oxonol-Farbstoffe

1. Synthese der γ -Formyl-tetramethin-oxonole

Triformylmethan 12, ein substituierter Malondialdehyd, der dem Nitromalondialdehyd an Reaktivität gleichkommt, lässt sich ebenfalls mit methyl-substituierten Piryliumsalzen umsetzen. Die Kondensation des 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium oder -thiapyrylium-perchlorats mit Triformylmethan verläuft unter den Bedingungen, die bei der Reaktion der Piryliumsalze mit Natrium-nitromalondialdehyd angewendet wurden, negativ. Die Synthese eines γ -Formyl-tetramethin-oxonols in Acetanhydrid unter Zusatz von Natrium-acetat als Hilfsbase ist weder bei 0°, bei 25° noch bei einer Reaktionstemperatur um 70° gelungen. Durch Variation der Base bei gleichem Reaktionsmedium konnte auch kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

Verwendet man hingegen Pyridin als Lösungsmittel und Hilfsbase, so lassen sich das γ -Formyl-tetramethin-oxonol 23 und das entsprechende Thiaoxonol 24 durch Erhitzen äquimolarer Mengen Triformyl-methan und Pirylium- bzw. Thiapyryliumsalz in 30-40 proz. Ausbeute synthetisieren.



Schema 5. Darstellung eines γ -Formyl-tetramethin-oxonols
und - thiaoxonols

Die Farbstoffe 23 und 24 sind in Pyridin so gut löslich, daß sie mit Wasser oder Aether aus der Reaktionslösung ausgefällt werden müssen. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Heiextrahieren aus Aethanol oder mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Schichtdicke ca. 1 mm). Bei der säulenchromatographischen Reinigung des Farbstoffs 23 konnte die Ausbeute auf 30% erhöht werden.

4.2. Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl-tetramethin-oxonole

Das γ -Formyl-tetramethin-oxonol und das entsprechende Thiaoxonol sind hochschmelzende Verbindungen mit geringem metallischen Oberflächenglanz. Die Konstitution beider Farbstoffe wurde durch Elementaranalysen, UV/VIS-, IR- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

In den IR-Spektren findet man die den C=O-Valenzschwingungen entsprechenden Absorptionsbanden bei 1630 (23) und 1640 (24) cm^{-1} . Dieser für eine C=O-Valenzschwingung zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschobene Wert spricht für eine stark erniedrigte C=O-Doppelbindungsordnung. Daraus ist zu schließen, daß die dipolaren mesomeren Grenzstrukturen 23a und 24a am elektronischen Grundzustand stark beteiligt sind und beide Farbstoffe ein hohes permanentes Dipolmoment besitzen sollten. Tatsächlich beträgt das Dipolmoment der Verbindung 23 in 1.4-Dioxan $8,9 \pm 0,07$ D. Für das 1-Aethyl-2-(3'-nitro-3'-formyl-allyliden)-1.2-dihydrochinolin²¹⁾ und für das 1.3.3-Trimethyl-2-(3.3-diformyl-allyliden)⁷⁾-indolin wurden Werte von $10,43 \pm 0,08$ D (in Benzol) und $7,3 \pm 0,04$ D (in 1.4-Dioxan) gefunden.

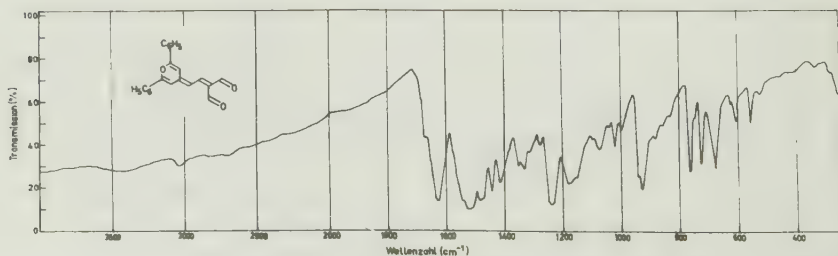


Abbildung 3. IR-Spektrum des Farbstoffs 23 (in KBr)

Einen weiteren Konstitutionsbeweis liefert das ^1H -NMR-Spektrum, was am Beispiel des 4-(3'-Diformyl-allyliden)-(2,6-diphenyl)-pyrans 23 näher ausgeführt werden soll.

Das in Abbildung 4 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum von 23 zeigt bei 9,92 ppm ein Singulett, das nach Lage und Intensität den beiden Aldehydprotonen zuzuordnen ist. Das Singulett bei 8,02 ppm und das Multiplett im Bereich von 7-7,9 ppm lassen sich zunächst nicht den weiteren Protonen des Moleküls zuordnen.

Da es sich bei dem betrachteten Oxonol 23 um ein ausgeprägt polares Molekül handelt, liegt es nahe, durch die Anwendung von Verschiebungsreagenzien²²⁾²³⁾ das komplizierte ^1H -NMR-Spektrum zu vereinfachen.

Die Verwendung von Verschiebungsreagenzien in der ^1H -NMR-Spektroskopie beruht im wesentlichen auf der Ausbildung kurzlebiger Komplexe zwischen den Molekülen der zu untersuchenden Substanz und denen des Verschiebungsreagenzes. Wegen des schnellen Austausches bewirkt die magnetische Anisotropie der angelagerten Moleküle des Verschiebungsreagenzes eine konzentrationsabhängige Veränderung der chemischen Verschiebung der ^1H -NMR-aktiven Kerne der zu betrachtenden Verbindung. Das verwendete Lanthanidenshift-Reagenz, das Tris-(dipivalomethanato)-europium (III) $[\text{Eu}(\text{DPM})_3]$, wird sich bevorzugt am elektronegativen Sauerstoff der Molekülkette anlagern.

Nach der Komplexzugabe lassen sich aus den ^1H -NMR-Spektren (b) bis (e) folgende Informationen gewinnen: die beiden Singuletts bei 11,03 und 10,54 ppm sind den beiden Aldehydprotonen H^1 und H^2 zuzuordnen, die durch die Komplexbildung nicht mehr als äquivalent zu betrachten sind. Wenn man berücksichtigt, daß die Rotation des Moleküls 23 bei 50° um die sp^2C - sp^2C Bindung zwischen β und γ -C-Atom nach Komplexzugabe noch voll wirksam ist (siehe S. 24), so kann man annehmen, daß nur eine Aldehydgruppe am Sauerstoff durch $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ komplexiert wird. Die beiden Protonen H^3 und H^4 bilden ein AB-System mit chemischen Verschiebungen von 8,60 und 8,23 ppm.

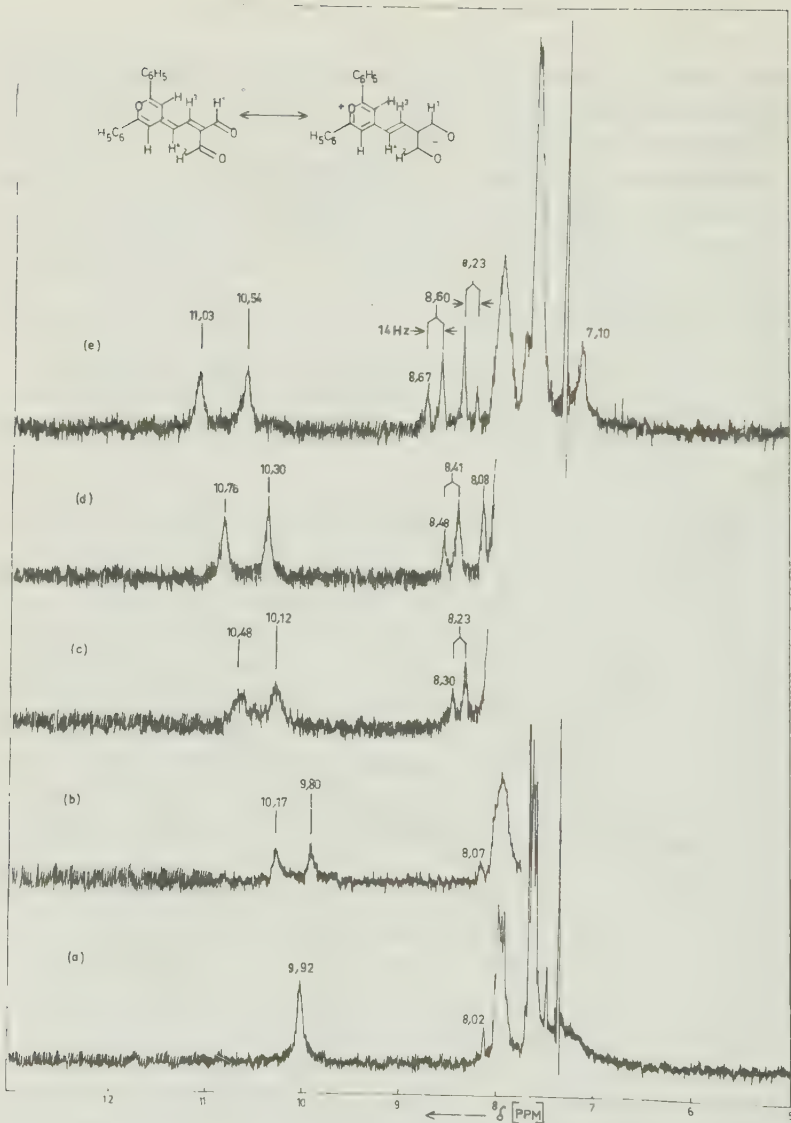


Abbildung 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Farbstoffs 23 (0,5 m Lösung in CDCl_3 bei 50°) in Gegenwart des Verschiebungsreagenzes Eu(DPM)_3 , und in Abhängigkeit von dessen Konzentration. Eu(DPM)_3 -Konzentration: (a) 0, (b) 0,0056, (c) 0,008, (d) 0,01 und (e) 0,0123 mol/l.

Der Wert von 14 Hz für die Kopplungskonstante $^3J_{H^3H^4}$ beweist eindeutig, daß beide Protonen transständig zueinander angeordnet sind ^{24) 25)}. Das Signal bei 7,1 ppm kann keinem bestimmten aromatischen Proton zugeordnet werden.

Um sicherzustellen, ob die angenommene Zuordnung von Signalen und Protonen in den 1H -NMR-Spektren (b) bis (e) richtig getroffen wurde, ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Signale von der Konzentration des Komplexbildners näher untersucht worden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Protonen, die der Koordinationsstelle des Komplexes im Molekül am nächsten sind, am stärksten nach tieferem Feld verschoben werden.

Trägt man die chemische Verschiebung $\Delta\delta$ gegen die Konzentration an $Eu(DPM)_3$ auf, so erhält man eine lineare Beziehung beider Größen (siehe Abbildung 5).

Tabelle 3. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ (ppm) des Aldehydprotons H^1 und des Kettenprotons H^4 des Farbstoffs 23 (0,5 m Lösung in $CDCl_3$ bei 50°) von der Konzentration an $Eu(DPM)_3$ (vgl. Abb. 4 und 5)

Konz. an $Eu(DPM)_3$ [mol/l]	a)		b)	
	δ von H^1 [ppm]	δ von H^4 [ppm]	$\Delta\delta(H^1)$ [ppm]	$\Delta\delta(H^4)$ [ppm]
(a) 0	9,92	8,02	-	-
(b) 0,0056	10,17	8,07	0,25	0,05
(c) 0,0080	10,48	8,30	0,56	0,28
(d) 0,0100	10,76	8,48	0,84	0,46
(e) 0,0123	11,03	8,67	1,11	0,65

a) es läßt sich nicht unterscheiden, welches der beiden 1H -NMR-Signale bei ca. 10 ppm dem H^1 und welches dem H^2 -Aldehydsignal zuzuordnen ist. Daher ist die getroffene Zuordnung willkürlich,

b) $\Delta\delta = \delta(b) - \delta(a)$; $\delta(c) - \delta(a)$, u.s.w.

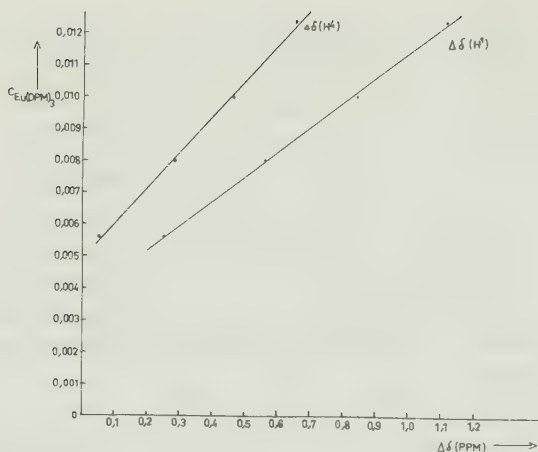


Abbildung 5. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ (ppm) der Signale von H^a und H^b von der Konzentration an $Eu(DPM)_3$ (vgl. Tabelle 3)

4.2.2. Bestimmung der Rotationsbarriere 26)27)28)

Betrachtet man das 1H -NMR-Spektrum des γ -Formyl-tetramethin-oxonols 23 in $CDCl_3$ bei 25° und 55° , so läßt sich folgendes feststellen: die beiden Aldehydprotonen sind bei 25° durch zwei getrennte Signale gleicher Intensität charakterisiert. Das Spektrum bei 55° läßt hingegen für die beiden Aldehydprotonen nur ein einzelnes Singulett erkennen. Die Temperaturabhängigkeit von Lage und Form der Aldehydsignale bei ca. 10 ppm wurde daher näher untersucht.

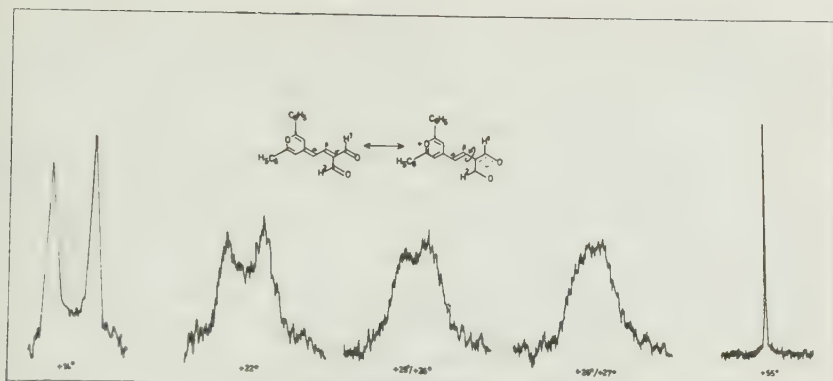


Abbildung 6. Signale der Aldehydprotonen H^1 und H^2 im ^1H -NMR-Spektrum des Farbstoffs 23 bei verschiedenen Temperaturen (0,5 m Lösung in CDCl_3)

Die Halbwertsbreite der Signale bei 14° (die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren der Substanz bei noch tieferen Temperaturen ist wegen der schlechten Löslichkeit des Farbstoffs unmöglich) ist klein gegenüber dem Abstand der Signale. Demnach findet zwischen den beiden zu betrachtenden Aldehydprotonen kein oder kaum chemischer Austausch statt. Bei höheren Temperaturen werden die Signale immer breiter und koaleszieren bei $T_c = 26 \pm 1^\circ$; bei 55° kann man aus dem ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett entnehmen, die beiden Aldehydprotonen sind bei dieser Temperatur chemisch äquivalent. Aus der Koaleszenztemperatur T_c und dem Linienabstand ohne Austausch $\Delta\nu = 30,7 \text{ Hz}$ läßt sich für diesen ungekoppelten AB-Fall leicht nach der Methode von Gutowsky und Holm²⁶⁾ über die Eyring-Gleichung die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_c^\ddagger$ der Rotation um die $\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$ -Bindung berechnen. Ihr Wert liegt mit 15,0 kcal/Mol im Bereich der $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte, die für thermisch induzierte Rotationen um $\text{sp}^2\text{C-sp}^2\text{C}$ -Einfachbindungen gefunden wurden²⁸⁾.

Die angegebene Koaleszenztemperatur gilt nur für die benutzte Konzentration und das Lösungsmittel Chloroform. Eine Abhängigkeit der Koaleszenztemperatur von der Konzentration und dem Lösungsmittel wurde nicht untersucht.

Interessanterweise zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Thiaoxonols 24 in CDCl_3 noch bei 55° zwei Signale bei 10,1 ppm und 9,74 ppm für die beiden Aldehydprotonen. Dieser Befund deutet auf einen größeren Wert für die Rotationsbarriere im Farbstoffmolekül 24 gegenüber dem γ -Formyl-tetramethinoxonol 23 hin. Im ^1H -NMR-Spektrum ist weiterhin ein Dublett bei 8,01 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{H}^\alpha \text{H}^\beta}$ von 14 Hz vorhanden, das einem der beiden Methinprotonen zugeordnet werden kann (vermutlich H^β).

4.3. UV/VIS-Spektren der γ -Formyl-tetramethin-oxonole

Das γ -Formyl-tetramethin-oxonol 23 und das entsprechende Thiaoxonol 24 lösen sich in Acetonitril mit roter bis rotvioletter Farbe. Wie bei den γ -Nitro-tetramethin-oxonolen 14 und 20 (siehe Abschnitt 3.3) bewirkt der Ersatz des Sauerstoffs im Pyranring des Farbstoffs 23 durch Schwefel einen bathochromen Effekt von 26 nm. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man annimmt, daß der Thiapyrylorest dem übrigen Molekülgerüst leichter Elektronen zur Verfügung stellt als der entsprechende Pyrylorest des Farbstoffs 23. Aus den UV/VIS-Spektren der Farbstoffe 23 und 24 ist weiterhin zu entnehmen, daß beide Verbindungen im sichtbaren Bereich zwei Banden aufweisen. Bei dem γ -Formyl-tetramethin-oxonol 23 zeigen die Banden annähernd gleiche Intensität, während beim γ -Formyl-tetramethin-thiaoxonol 24 die Bande geringerer Intensität die längstwellige Absorptionsbande darstellt.

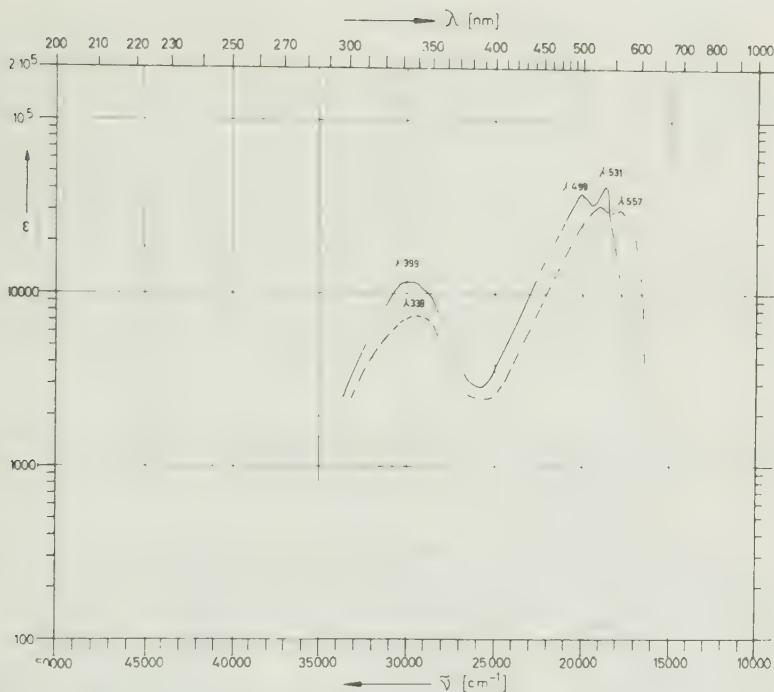
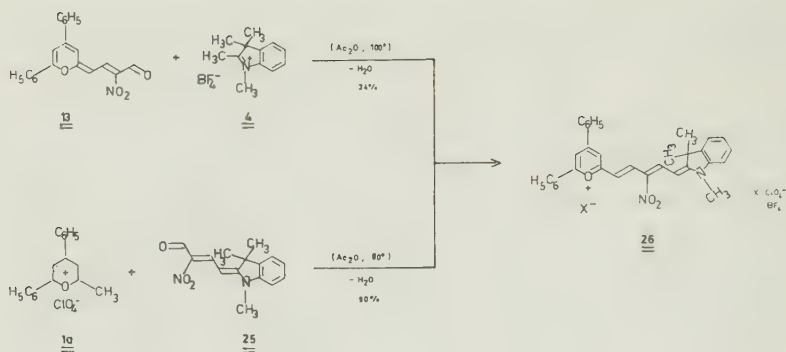


Abbildung 7. UV/VIS-Spektrum der Farbstoffe 23 (—) und 24 (---) in Acetonitril

Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, katio-
nischen γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe

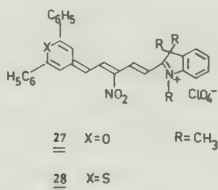
1. Synthese der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe

Die bisher unbekannten γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe können nach verschiedenen Methoden dargestellt werden.



Schema 6. Darstellung der unsymmetrischen γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe

Die unsymmetrischen Farbstoffe des Typs 26 werden durch mehrstündiges Erhitzen des entsprechenden γ -Nitro-tetramethinoxonols 13 mit dem heterocyclischen Immoniumsalz 4 synthetisiert oder durch die Reaktion des γ -Nitro-tetramethin-merocyanins 25 mit dem methyl-substituierten Pyrylium-salz in Acetanhydrid in guten Ausbeuten gewonnen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen können auch die γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe 27 und 28 dargestellt werden.



2. Struktur und Eigenschaften der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe

Die γ -Nitro-meropentamethine 26, 27 und 28 sind hochschmelzende, gut kristallisierende Verbindungen mit starkem metallischem Oberflächenglanz.

Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalyse, UV/VIS- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert.

Als repräsentatives Beispiel sei das in Abbildung 8 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Farbstoffs 28 betrachtet.

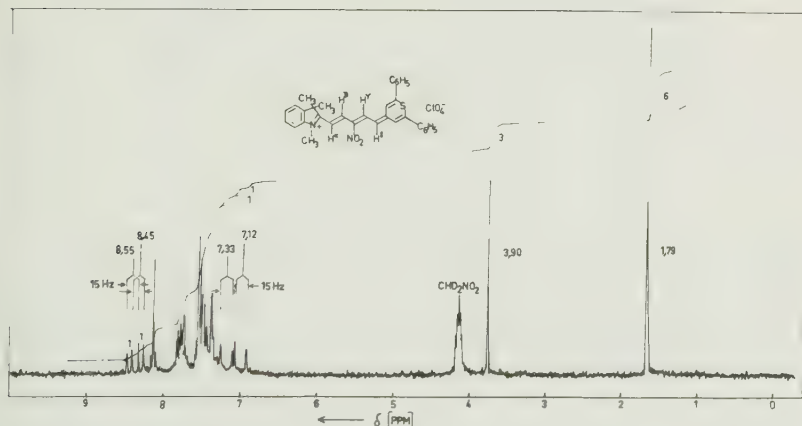


Abbildung 8. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des γ -Nitro-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-thiapyran-4-yl]-pentamethinium-perchlorates 28 in CD_3NO_2 bei $80-85^\circ$ (100 MHz)

Das Spektrum zeigt bei 1,79 und 3,90 ppm zwei Singulets, die nach Lage und Intensitätsverhältnis (2:1) den sechs Protonen der beiden 3-Methylgruppen und den drei Protonen der N-Methylgruppe zuzuordnen sind. Die Dubletts bei 7,12; 7,33; 8,45 und 8,55 ppm mit Kopplungskonstanten von 15 Hz entsprechen den 4 Protonen der Polymethinkette, die ein ABXY-System bilden.

Aus dem Wert der Kopplungskonstanten läßt sich schließen , daß der betrachtete Farbstoff (wahrscheinlich auch die anderen synthetisierten Verbindungen 26 und 27) entlang der Polymethinkette all-trans-Konfiguration besitzt (24)²⁵). Das Singulett bei 8,27 ppm, das der Intensität entsprechend zwei Protonen zuzuordnen ist, und die Aromatenmultipletts mit den Schwerpunkten bei 7,63 und 7,92 ppm können mit Sicherheit keinen bestimmten Protonen zugeordnet werden.

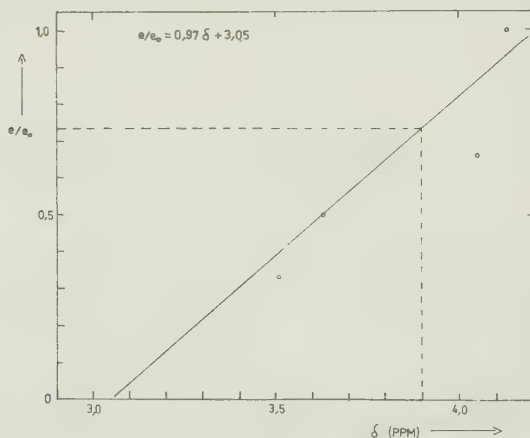
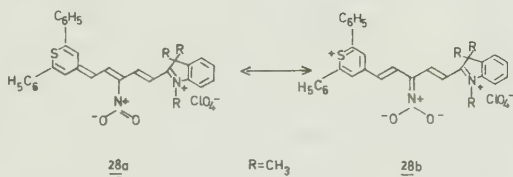


Abbildung 9. Beziehung zwischen chemischer Verschiebung der N-Methylprotonen und Formalladungen am Stickstoff bei einigen Derivaten des 1.3.3-Trimethylindolenins (zur Tabelle der Derivate siehe S. 101)

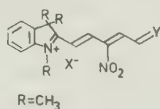
Aus Abbildung 9 ²⁹⁾ wird ersichtlich, daß zwischen der chemischen Verschiebung der N-Methylprotonen verschiedener Derivate des 1.3.3-Trimethylindolenins mit unterschiedlichen Formalladungen am jeweiligen Stickstoffatom und dieser Formalladung eine lineare Beziehung besteht. Mit einem Wert von 3,93 ppm für die drei N-Methylprotonen des

Farbstoffs 28 ergibt sich für die Formalladung am Stickstoffatom ein Wert von ca. 0,7-0,8 Ladungseinheiten. Die chemische Verschiebung der N-Methylprotonen der Verbindung 28 liegt damit im selben Bereich wie bei den symmetrischen γ -Formyl-pentamethin-cyaninen mit der Fischer-Base als Endgruppe ²⁹⁾. Der relativ hohe Wert von 0,7-0,8 Ladungseinheiten läßt vermuten, daß die dipolare mesomere Grenzstruktur 28b am elektronischen Grundzustand annähernd zu 50% beteiligt ist.



Vergleicht man die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der chemischen Verschiebung der N-Methylprotonen der Verbindungen 26-29 (vgl. Tabelle 4), so wird deutlich, daß die positive Formalladung am Stickstoff bei dem unsymmetrischen Pentamethincyanin 29 geringer ist im Vergleich zu den neu synthetisierten Verbindungen 26, 27 und 28. Das Farbstoffmolekül 29 mit zwei Stickstoffendgruppen wird daher in geringerem Maße im Grundzustand in der dipolaren mesomeren Grenzstruktur vorliegen als die Verbindungen 26, 27, 28, die eine Stickstoff- und eine Sauerstoff- oder Schwefelgruppe tragen. Dieser Befund kann durch die größere Aromatisierungstendenz der Pyran- bzw. Thiapyranreste gedeutet werden. Oder anders ausgedrückt, die Pyran-bzw. Thiapyranringe verhalten sich "basischer" als die entsprechenden N-Verbindungen. Damit kann die Brooker'sche Basizitätsreihe ³⁰⁾ auf Pyrylium- und Thiapyrylium-reste erweitert werden.

Tabelle 4. Chemische Verschiebung der N-Methylprotonen
der Verbindungen 26-29

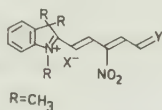


Nr.	Y	δ (N-CH ₃) [ppm]
<u>26</u>		3,90
<u>27</u>		3,94
<u>28</u>		3,93
<u>29</u>		3,78

5.3. UV/VIS-Spektren der γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe

Die γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe lösen sich in Acetonitril mit blauer bis blaugrüner Farbe. Bei den Verbindungen 26-28, die sich nur in der Art ihrer Endgruppen unterscheiden, sollte die Lage der längstwelligsten Absorptionsbanden nur von der Natur der Endgruppen abhängen.

Tabelle 5. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Nitro-substituierten Pentamethin-Farbstoffe 26-30 in Acetonitril, Methanol und Benzol



Y	$\lambda(CH_3CN)$ [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l/mol · cm]	$\lambda(CH_3OH)$ [nm]	$\lambda(C_6H_6)$ [nm]	$\Delta\lambda = \lambda(C_6H_6) - \lambda(CH_3OH)$ [nm]
	574	-	573	-	-
	593	-	594	-	-
	655	9,86	655	694	39
	679	6,03	680	723	43
	699	9,47	703	739	36

Wie Tabelle 5 zeigt, wird die Absorptionsbande beim Uebergang vom symmetrischen Farbstoff 30 zum unsymmetrischen Farbstoff 26 bathochrom verschoben. Den gleichen Effekt beobachtet man bei dem Vergleich des unsymmetrischen Pentamethincyanins 29 mit dem Farbstoff 26. Allgemein läßt sich feststellen, daß der Ersatz einer Stickstoffhaltigen Endgruppe durch einen Pyranrest die längstwellige Absorptionsbande

um 81-105 nm bathochrom verschiebt.

Aufgrund des längeren Konjugationssystems des γ -Nitro-meropentamethins 27 ist eine Verschiebung der längstwelligen Bande nach größeren Wellenlängen beim Uebergang des Farbstoffs 26 nach 27 zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Erwartungen nicht. Der Befund kann mit den augenblicklichen Kenntnissen nicht gedeutet werden.

R. Wizinger ³¹⁾ und Mitarbeiter machten ähnliche Beobachtungen, ohne sie erklären zu können. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß bei den entsprechenden Stickstoffpentamethincyaninen das [1.3.3-Trimethyl-indolin-2yl] - [1-methyl-chinolin-2yl] -pentamethinium-tetrafluoroborat bei kürzeren Wellen absorbiert als das [1.3.3.-Trimethyl-indolin-2yl] - [1-methyl-chinolin-4yl] -pentamethinium-tetrafluoroborat. Beim Vergleich der vorliegenden Reihe unsymmetrischer γ -Nitropentamethine ergibt sich wie bei den Verbindungen 14 und 20, daß der Farbstoff mit dem Thiapyryliumrest 28 tieferfarbig ist als die Verbindung 27, die einen Pyrylorest trägt.

Da es sich bei diesen Pentamethinen um Farbstoffmoleküle mit Endgruppen sehr unterschiedlicher Basizität handelt, sollte die Brooker'sche ³⁰⁾ Deviation⁺ besonders groß sein. Eine Ueberprüfung dieses Tatbestandes ist nicht möglich, da das bisher unbekannte γ -Nitro-pentamethin-oxonol auf herkömmlichen Synthesewegen nicht dargestellt werden konnte. Ebenso konnte die Beziehung der Elektronegativität des Substituenten und der durch sie bewirkten Verschiebung des Absorptionsmaximums nicht untersucht werden, da die entsprechende unsymmetrische, unsubstituierte Verbindung bisher noch nicht vorliegt.

Interessanterweise bestehen die Absorptionsspektren der dargestellten unsymmetrischen γ -Nitro-pentamethin-Farbstoffe im sichtbaren Bereich aus zwei langwelligen Banden. Ähnliche Beobachtungen machte Reichardt ²¹⁾ bei den γ -Nitro-pentamethincyaninen mit heterocyclischen Stickstoffendgruppen.

⁺Als 'deviation' bezeichnet Brooker die Abweichung des Absorptionsmaximums unsymmetrischer Cyanine vom arithmethischen Mittel der Absorptionsmaxima der beiden entsprechenden symmetrischen Cyanine.

Die Lage der langwelligen Banden beider Farbstofftypen ist lösungsmittelabhängig. So wird die langwellige Absorptionsbande des Farbstoffs 27 beim Wechsel des Lösungsmittels von Methanol (655 nm) über i-Propanol (670 nm), 1,2-Dichloräthan (679 nm), 1,4-Dioxan (681 nm) nach Benzol (694 nm) um 39 nm bathochrom verschoben. Diese als negative Solvatochromie bekannte Eigenschaft der Farbstoffe beruht im wesentlichen auf einer mit zunehmender Lösungsmittelpolarität immer stärker werdenden energetischen Stabilisierung des polaren Grundzustandes relativ zum optisch angeregten Zustand. Die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande ist um so größer, je stärker die Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen dem Farbstoff und dem Lösungsmittelmolekül sind. Die γ -Nitro-pentamethin-Farbstoffe 26-28 sollten daher im elektronischen Grundzustand ein permanentes Dipolmoment besitzen. Grundsätzlich lassen sich aber Dipolmomente nur für neutrale Moleküle und nicht für Salze bestimmen. Der Solvatochromieumfang der Farbstoffe 26-28 ist relativ klein. Es scheint daher wenig sinnvoll, eine Korrelation der in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmten Lage der langwelligen Absorptionsbande, ausgedrückt in Uebergangsenergien E_T , mit den von Dimroth, Reichardt, Siepmann und Bohlmann ³²⁾ vorgeschlagenen empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität herzustellen.

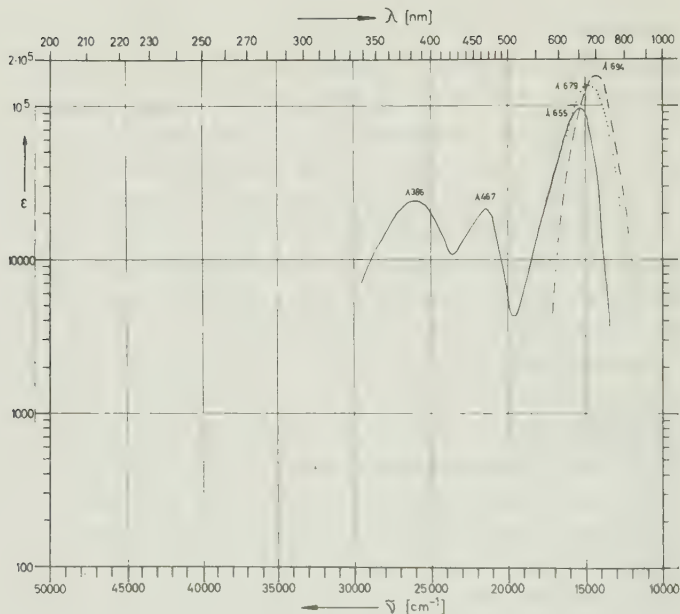


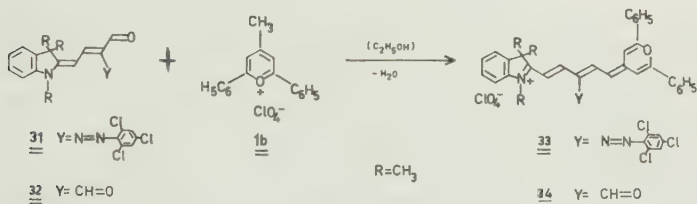
Abbildung 10. UV/VIS-Spektrum des Farbstoffs 27 in Benzol (---) Methylenchlorid (...) und Acetonitril (—)

6. Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrischen, kationischen γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe

6.1. Synthese der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe

γ -Arylazo-tetramethin-merocyanine sollten wie die γ -Nitro-tetramethin-merocyanine durch Reaktion mit methylsubstituierten Pyryliumsalzen erstmals die Synthese von unsymmetrischen γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffen gestatten, die Sauerstoff- und Stickstoff-haltige Endgruppen aufweisen.

Erhitzt man 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat 1b mit Verbindung 31 in abs. Aethanol, so erhält man in einer Ausbeute von 80 proz. den unsymmetrischen γ -Arylazo-pentamethin-Farbstoff 33.



Schema 7. Darstellung unsymmetrischer γ -Arylazo- und γ -Formylmeropentamethin-Farbstoffe

Unter ähnlichen Bedingungen läßt sich aus dem γ -Formyl-tetramethin-merocyanin 32 mit dem Pyryliumsalz 1b in Acetanhydrid oder Aethanol das unsymmetrische γ -Formyl-[1.3.3.-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethin-perchlorat 34 in 50 proz. (Acetanhydrid) bis 90 proz. (Aethanol abs.) Ausbeute synthetisieren.

2. Struktur und Eigenschaften der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe

Das γ -Formyl- und das γ -Arylazo-meropentamethin sind kristalline, tiefgefärbte, hochschmelzende Verbindungen. Die Konstitution von 33 und 34 wurde durch Elementaranalysen UV/VIS-, IR- und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

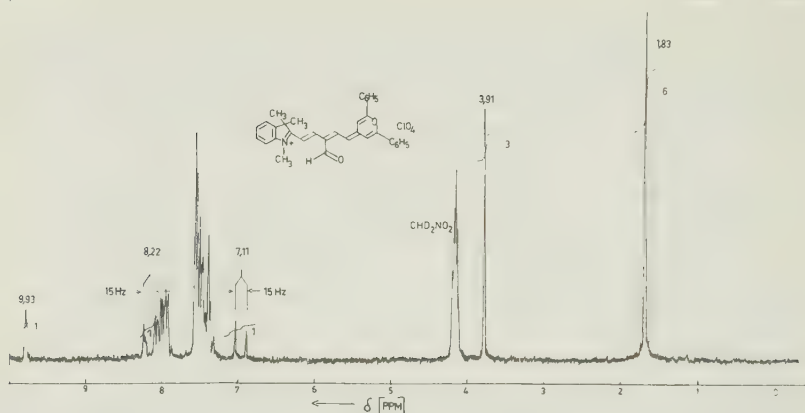
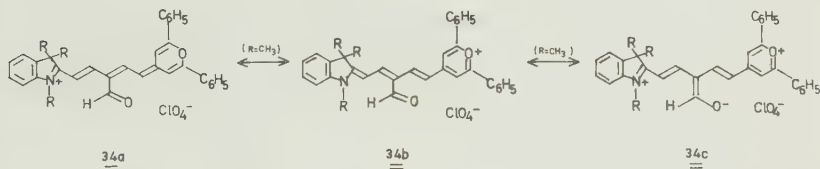


Abbildung 11. ^1H -NMR-Spektrum des Farbstoffs **34** in CD_3NO_2 bei $80-85^\circ$

Das in Abbildung 11 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum des γ -Formyl-[1.3.3.-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-perchlorats **34** zeigt für die sechs Protonen der Methylgruppe in 3-Stellung des Indolenin-ring es ein Singulett bei 1,83 ppm. Das Singulett bei 3,91 ppm kann den drei Protonen der N-Methyl-gruppe zugeordnet werden. Das Multi-plett für die 16 Aromatenprotonen erscheint zwischen 7,4 und 8,3 ppm. Die zwei Dubletts bei 7,11 ppm und 8,22 ppm können nach Lage und I_n intensität zwei Kettenprotonen zugeordnet werden. Die beiden noch zu erwartenden Dubletts für die zwei restlichen Kettenprotonen des ABXY-Systems sind durch das Aromatenmultiplett verdeckt. Die Kopplungskonstanten zwischen A u bzw. X und Y betragen 15 Hz. Der Wert läßt vermuten, daß die vier Methin-protonen der Kette in all-trans-Konfiguration vorliegen⁺. Das Signal bei 9,93 ppm ist nach Lage und Intensität dem Aldehydproton zuzuordnen. (⁺ siehe S. 39)

Vergleicht man das ^1H -NMR-Spektrum des symmetrischen γ -Formyl-pentamethincyanins mit Fischer-Base-Endgruppen²⁹⁾ mit dem

des vorliegenden unsymmetrischen Farbstoffmoleküls 34, so erkennt man, daß das Aldehydsignal der unsymmetrischen Verbindung bei tieferem Feld erscheint. (symmetrisch 9,73 ppm; unsymmetrisch 9,93 ppm). Dieser Befund und die zu niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande von 34 (symmetrisch 1659 cm^{-1} ; unsymmetrisch 1635 cm^{-1}) sprechen dafür, daß neben der unpolaren, die dipolare mesomere Grenzstruktur 34=c des unsymmetrischen γ -Formyl-pentamethins stärker zum elektronischen Grundzustand beiträgt als beim symmetrischen Cyaninfarbstoff.



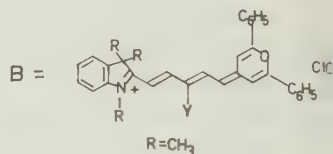
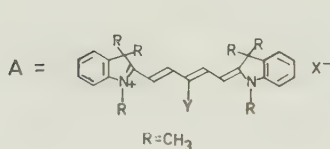
6.3. UV/VIS-Spektren der γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe

Das γ -Formyl- und das γ -Arylazo-meropentamethin 33 und 34 sind tief farbbige Verbindungen, die sich in Acetonitril mit blaugrüner bis blauvioletter Farbe lösen.

Vergleicht man die UV-Daten der entsprechenden symmetrischen γ -Formyl-, γ -Arylazo- und γ -Nitro-bis[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-pentamethincyanine mit den dargestellten unsymmetrischen γ -Formyl-, γ -Arylazo- und γ -Nitro-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-meropentamethinen, so stellt man fest, daß beim Ersatz einer stickstoffhaltigen Endgruppe durch einen Pyranring die längstwellige Absorptionsbande um 60-80 nm bathochrom verschoben wird.

⁺Das Vorliegen der all-trans-Konfiguration bei Pentamethincyaninen konnte in mindestens drei Fällen durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden ³³).

Tabelle 6. Längstwellige Absorptionsbanden der γ -substituierten, symmetrischen Pentamethincyanine (A) und der γ -substituierten, unsymmetrischen Meropentamethine (B) in Acetonitril



Nr.		Y	$\lambda_{\max}$ (A)	$\lambda_{\max}$ (B)	$\Delta\lambda = \lambda(B) - \lambda(A)$
sym.	unsym.		[nm]	[nm]	[nm]
-	<u>33</u>	N=N-C ₆ H ₂ Cl ₃	612	692	80
<u>35</u>	<u>34</u>	-CH=O	596	678	82
<u>30</u>	<u>27</u>	-NO ₂	594	655	61

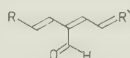
Wie auch andere Literaturbeispiele zeigen, sind Farbstoffsysteme mit γ -Pyranringen als Endgruppen gegenüber solchen mit zwei Stickstoffendgruppen im allgemeinen tieferfarbig, d.h. sie absorbieren längerwellig³¹⁾. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß das Konjugationssystem der neuen unsymmetrischen Farbstoffe 27, 33 und 34 durch den in 4-Stellung substituierten Pyranrest gegenüber der in 2-Stellung substituierten Stickstoff-Endgruppe verlängert wird.

Während man den Einfluß der γ -Substituenten auf das UV/VIS-Spektrum bei den symmetrischen Pentamethincyaninen anhand des eindimensionalen Elektronengasmodells organischer Farbstoffe von H.Kuhn³⁴⁾ deuten kann, lassen sich bei den dargestellten unsymmetrischen Meropentamethinen keine theoretischen Voraussagen nach diesen Modellvorstellungen treffen, zumal die als Vergleichsfarbstoffe benötigten entsprechenden unsymmetrischen, unsubstituierten Verbindungen bisher unbekannt sind. Aus den experimentellen Daten läßt sich lediglich feststellen, daß der elektronische Einfluß der

γ -Substituenten bei den symmetrischen und unsymmetrischen Pentamethinen von ähnlichen Faktoren bestimmt wird. Man erkennt, daß bei beiden Farbstofftypen die längstwellige Absorptionsbande um so stärker hypsochrom verschoben wird, je elektronegativer der Substituent ist.

Nach der bekannten "Mittelwertsregel" von Brooker³⁰⁾ sollte bei einem unsymmetrischen Cyanin das Maximum der Absorption in dem aus beiden symmetrischen Muttersubstanzen berechneten Mittelwert liegen, wenn die beiden Endgruppen trotz verschiedener Struktur gleiche Basizität besitzen. Bei ungleicher Basizität der Endgruppen, sollte das Absorptionsmaximum umso mehr kurzwellig vom Mittelwert verschoben sein, je größer die Basizitätsunterschiede sind. Man beobachtet trotz der starken Basizitätsunterschiede der Endgruppen der Verbindung 34 eine geringfügige bathochrome Verschiebung vom arithmetischen Mittelwert der Absorptionsbanden der symmetrischen Stammverbindungen. Dieser Befund kann auf der Basis der Brooker'schen Vorstellungen nicht gedeutet werden. Brooker mittelt die Wellenlängen λ der Absorptionsmaxima, sinnvoller ist eine Mittelung der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, da nur diese der Energie proportional sind .

Tabelle 7. Längstwellige Absorptionsmaxima der symmetrischen und unsymmetrischen Pentamethin-Farbstoffe und Anwendung der Mittelwertsregel von Brooker³⁰⁾



$\lambda_{\text{r.}}$	R	R'	λ_{max} [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\text{Theorie}} = \frac{\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2}{2}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{ex}} - \tilde{\nu}_{\text{Theorie}}$ [cm ⁻¹]
<u>35</u>			596	16800	-	
<u>36</u>			746	13400	-	
<u>34</u>			678	14750	15100	- 350

Starke Säuren protonieren das γ -Formyl-meropentamethin 34. Die Umwandlung der Base in ihre konjugate Säure bei abnehmendem p_{H} -Wert wird vom Verschwinden der längstwelligen Absorptionsbande bei 678 nm und dem Aufbau einer neuen Bande bei 496 und 409 nm begleitet, was einen Farbumschlag von tiefgrün nach Rot bewirkt.

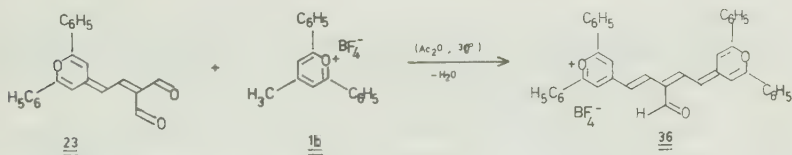
Darstellung und Eigenschaften des symmetrischen , kationischen
γ-Formyl-pentamethin-oxonols und -thiaoxonols sowie des
entsprechenden γ-Brom-pentamethin-oxonols

Synthese des γ-Formyl-pentamethin-oxonols, -thiaoxonols
und des γ-Brom-pentamethin-oxonols

Die Darstellung des γ-Formyl-pentamethin-oxonols und des -thiaoxonols ist äußerst diffizil und gelingt nur in mäßigen Ausbeuten.

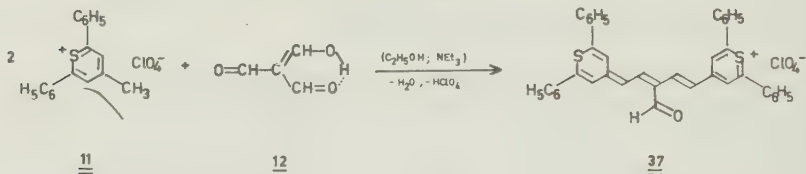
Die direkte Kondensation von zwei Mol 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyryliumsalz 1b mit Triformylmethan 12 in Acetanhydrid oder Aethanol führte vorwiegend zu Zersetzungsprodukten. Auch bei Verwendung von katalytischen oder molaren Mengen Natriumazetat oder Triäthylamin als Hilfsbasen konnte kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

Die Synthese des γ-Formyl-pentamethin-oxonols 36 gelang schließlich in 40 proz. Ausbeute durch die Reaktion des γ-Formyl-tetramethin-oxonols 23 mit dem Pyryliumsalz 1b in wenig Acetanhydrid bei 30°. Da sich das Reaktionsprodukt in dem Reaktionsgemisch sehr bald zersetzte, mußte die Reaktionslösung nach beendeter Umsetzung mit Methanol/Trockeneis behandelt und der Niederschlag sofort abgesaugt werden. Nach gründlichem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit viel Wasser und Aether fiel der Farbstoff analysenrein an.



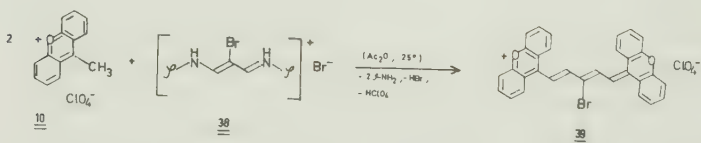
Schema 8. Darstellung des γ-Formyl-pentamethin-oxonols 36

Durch Erhitzen von zwei Mol 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat 11 mit einem Mol Triformylmethan 12 in Aethanol konnte auch das γ -Formyl-pentamethin-thiaoxonol 37 in 12 proz. Ausbeute gewonnen werden.



Schema 9: Darstellung des γ -Formyl-pentamethin-thiaoxonols 37

Die Reaktion des kondensationsfreudigen 4-Methyl-xanthylium-perchlorats 10 mit Brommalondialdehyd-dianil-hydrobromid 38 im Molverhältnis 2:1 gelang in Acetanhydrid schon bei 25° ohne Zusatz einer Hilfsbase.



Schema 10: Darstellung des γ -Brom-pentamethin-oxonols 39

7.2. Struktur und Eigenschaften des γ -Formyl-pentamethin-oxonols, -thiaoxonols und des γ -Brom-pentamethin-oxonols

Das γ -Formyl-pentamethin-oxonol und das entsprechende Thiaoxonol (36 und 37) sind hochschmelzende, schlecht kristallisierende Verbindungen mit metallischem Oberflächenglanz. Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalysen, UV/VIS-, IR- und ^1H -NMR-Spektren gesichert. Der Konstitutionsbeweis soll im folgenden am Beispiel des γ -Formyl-bis-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-perchlorats 36 näher ausgeführt werden.

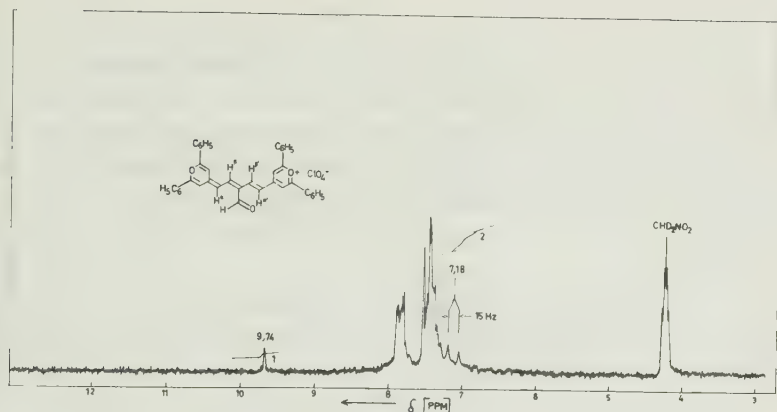


Abbildung 12. ¹H-NMR-Spektrum des Farbstoffs 36 in CD₃NO₂ bei 80-85° (100 MHz)

Das in Abbildung 12 dargestellte ¹H-NMR-Spektrum von 36 zeigt ein Singulett bei 9,74 ppm, das nach Lage und Intensität dem Aldehydproton zuzuordnen ist. Das Dublett mit dem Schwerpunkt bei 7,18 ppm kann den beiden Protonen H^α und H^{α'} der Pentamethinkette zugeschrieben werden, die sich in nächster Nähe zu den Pyranringen befinden. Der Wert der Kopplungskonstanten ³J_{H^α H^β} von 15 Hz beweist, daß die Protonen der Kette in trans-Stellung zueinander angeordnet sind. Das Dublett für H^β und H^{β'}, das bei tieferem Feld als die Signale für H^α und H^{α'} zu erwarten ist, ist durch die Multipletts der Aromaten-Protonen mit den Schwerpunkten bei 7,50 und 7,90 ppm verdeckt. Die Anwendung von Verschiebungsreagenzien war nicht möglich, da sich der Farbstoff 36 in CDCl₃ schlecht und in CCl₄ überhaupt nicht löste.

Die Konstitutionssicherung des Farbstoffs 39 durch Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der äußerst schlechten Löslichkeit der Verbindung selbst bei höheren Temperaturen unmöglich.

In den IR-Spektren der Verbindungen 36 (Abbildung 13) und 37 findet man im Bereich von $1599 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die der C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Diese bei sehr niedrigen Wellenzahlen auftretende C=O-Valenzschwingung läßt vermuten, daß die dipolare mesomere Grenzstruktur 37c am elektronischen Grundzustand von 37 erheblichen Anteil hat.

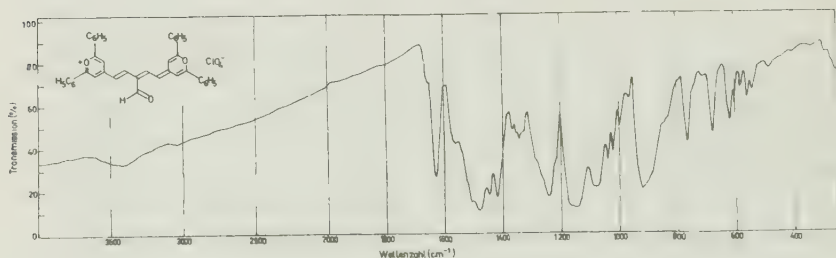
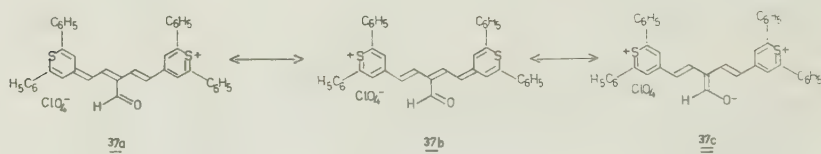


Abbildung 13. IR-Spektrum des Farbstoffs 36 in KBr

7.3. UV/VIS-Spektren des γ -Formyl-pentamethin-oxonols,-thiaoxonols und des γ -Brom-pentamethin-oxonols

Die γ -Formyl- und γ -Brom-substituierten Pentamethin-oxonole sowie das γ -Formyl-pentamethin-thiaoxonol (36, 37, 39) sind Verbindungen, die sich in Acetonitril mit blaßgelber bis grüngelber Farbe lösen. Ihre Absorptionsmaxima liegen im Bereich von 749-803 nm.

Wie die unsymmetrischen γ -Nitro-meropentamethin-Farbstoffe $\underline{\underline{26}}\text{-}\underline{\underline{28}}$ zeigen auch die symmetrischen γ -Formyl-pentamethin-oxonole und -thiaoxonole im sichtbaren Bereich zwei langwellige Banden. Eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbanden um 20 nm beim Uebergang vom polaren Lösungsmittel Methanol zum weniger polaren Benzol kann als negativ solvatochromes Verhalten der betrachteten Farbstoffe $\underline{\underline{36}}$ und $\underline{\underline{37}}$ gedeutet werden.

Auffallend ist der geringe Unterschied der Lage der Absorptionsmaxima bei dem symmetrischen γ -Formyl-pentamethin-oxonol und bei dem Thiaoxonol ($\underline{\underline{36}}$ $\lambda = 749$ nm; $\underline{\underline{37}}$ $\lambda = 754$ nm), während bei den unsymmetrischen Tetramethin-oxonolen und Meropentamethinen ein Thiapyranrest gegenüber einem Pyranrest eine bathochrome Verschiebung von immerhin 26-44 nm hervorruft. ($\underline{\underline{14}} \rightarrow \underline{\underline{20}}$; $\underline{\underline{23}} \rightarrow \underline{\underline{24}}$; $\underline{\underline{27}} \rightarrow \underline{\underline{28}}$)

Wie das γ -Formyl-meropentamethin $\underline{\underline{34}}$ zeigt auch das symmetrische γ -Formyl-pentamethin-oxonol $\underline{\underline{36}}$ Säure/Base-Eigenschaften. Durch starke Säuren läßt sich der Farbstoff $\underline{\underline{36}}$ an der Formylgruppe protonieren. Beim Uebergang der freien Base in ihre konjugate Säure verschwindet die langwellige Bande bei 749 nm. Es bilden sich zwei neue Banden bei 526 und 409 nm aus, was einen Farbumschlag von blaßgrün nach rot bedingt.

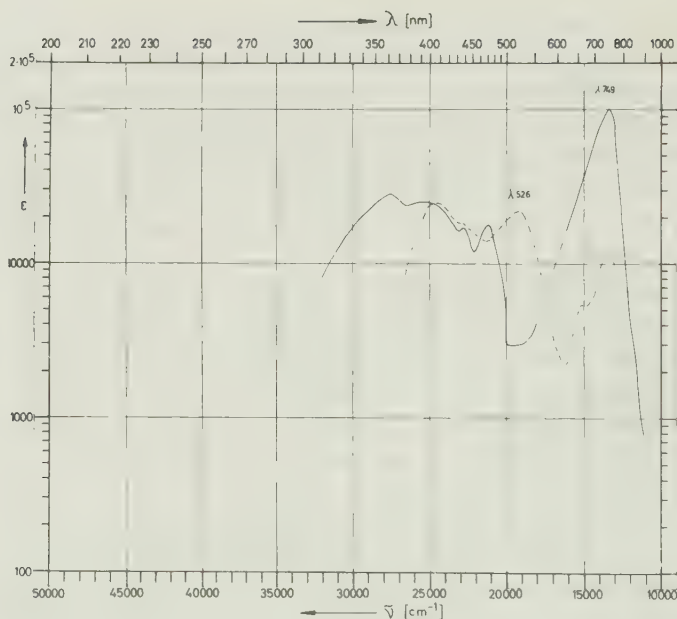
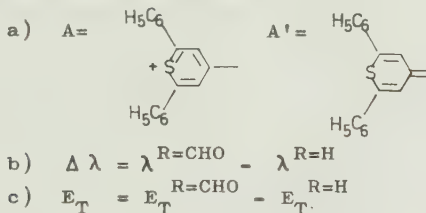


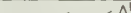
Abbildung 14. UV/VIS-Spektren des Farbstoffs 36 in Acetonitril mit (----) und ohne (—) Zusatz einer 0,1 N Lösung von Perchlorsäure in Eisessig

7.3.1. Einfluß des γ -Formyl-Substituenten auf das UV/VIS-Spektrum des Farbstoffs 37

Vergleicht man die UV/VIS-Daten des γ -Formyl-pentamethinthiaoxonols 37 mit den Daten der von Wizinger³⁵⁾ synthetisierten entsprechenden unsubstituierten Verbindungen, so läßt sich feststellen, daß die längstwellige Absorptionsbande durch Einführung der Formylgruppe um 125 nm hypsochrom verschoben wird.

Tabelle 8. Absorptionsmaxima des γ -Formyl-pentamethin-Farbstoffs 37 und der entsprechenden unsubstituierten Verbindung



r.	Schematische Formel	a)		b)		c)	
		$\lambda_{R=H}$ [nm]	$\lambda_{R=CHO}$ [nm]	$\Delta \lambda$ [nm]	E_T [KCal/Mol]	$\tilde{\nu}^{C=O}$ [cm ⁻¹]	
27		879	754	-125	5,4	1599	

Die Frage nach der quantitativen Deutung der Beziehung zwischen Lichtabsorption organischer Moleküle und deren Konstitution ist von H. Kuhn^{34c)} und anderen ausführlich behandelt worden. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbanden von Polyenen, symmetrischen und unsymmetrischen Cyaninen, Merocyaninen, und Anhydrobasen symmetrischer Cyanine können mittels eines einfachen Elektronengasmodells bestimmt werden. Bei der quantitativen Behandlung der Lichtabsorption symmetrischer Polymethine geht man von folgenden Vorstellungen und Annahmen aus: der Polymethinfarbstoff liegt als Resonanzform zweier äquivalenter mesomerer Grenzstrukturen vor. Die Polymethinkette ist als Kette gleichartiger Bindungen aufzufassen. Alle Atome der Polymethinkette liegen in einer Ebene. Die π -Elektronen, die das Elektronengas über dem 5-Gerüst bilden, befinden sich nur in der Kettenrichtung. Die potentielle Energie eines Elektrons entlang der Kette ist konstant und wächst an beiden Enden der Kette gegen außen hin nach Unendlich an. Die langwellige Absorptionsbande ist durch den Sprung eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Niveau

in das nächst höhere unbesetzte Niveau bestimmt. Bei Polymethinfarbstoffen, bei denen das Heterokettenendatom Bestandteil eines aromatischen Ringes ist, der oft noch einen annelierten Benzolring enthält, ist zu berücksichtigen, daß die potentielle Energie des Elektrons in diesem Fall infolge der Polarisierung der Benzolkerne an beiden Enden der Kette weniger stark ansteigen wird als in den offenkettigen Cyaninen. Der Kettenlänge muß daher ein größerer Betrag zugeschrieben werden, der durch die Größe α bestimmt wird (siehe Gleichung 1). Für die Wellenlänge des Maximums der längstwelligen Absorptionsbande gilt dann, nach H. Kuhn^{34a)};

$$\lambda_{\max} = \frac{(n+\alpha)^2}{(n+\alpha)} \cdot 127 \text{ nm} \quad (\text{Gleichung 1})$$

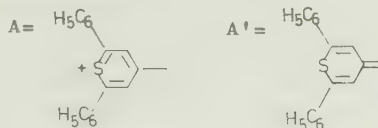
worin n die Zahl der Doppelbindungen darstellt, die man in einer der mesomeren Grenzstrukturen des Polymethinfarbstoffes formulieren kann,

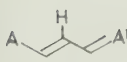
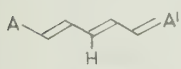
Betrachtet man die nach Gleichung (1) berechneten $\lambda_{\max}$ -Werte mit den experimentellen Werten der von Wizinger³⁵⁾ synthetisierten Mono-, Tri- und Pentamethin-thiaoxonole, so läßt sich bei einem Wert von $\alpha = 1,21$ eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit den theoretischen Werten feststellen.

Somit ist es gerechtfertigt, das Elektronengasmodell, das H. Kuhn³⁴⁾ der theoretischen Behandlung der Polymethincyanine zugrunde legte, auch auf die Polymethinoxonole zu übertragen. Der Wert $\alpha = 1,21$ ist auf die leichte Polarisierbarkeit des Thiapyryliumrestes zurückzuführen. Er liegt in der gleichen Größenordnung wie der der Polymethine mit anderen heterocyclischen Endgruppen. Die gute Uebereinstimmung der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Werte beweist ferner, daß die betrachteten Farbstoffe in einer alltrans konfigurierten Kette mit maximaler Konjugation vorliegen.

Mit Hilfe des Kuhn'schen Elektronengasmodells läßt sich nun eine qualitative Aussage über den Einfluß der γ -Formylgruppe des Farbstoffs 37 auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande treffen.

Tabelle 9. Theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Absorptionsmaxima der Mono -, Tri - und Penta-methin-thiaoxonole



Schematische Formel	n	λ_{exp} (nm)	λ_{the} (nm)
	4	627	627
	5	755	754
	6	879	880

Das γ -Formyl-pentamethin-thiaoxonol 37 besitzt eine gerade Anzahl von Doppelbindungen entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen O-Atomen (6 Doppelbindungen, 12 π -Elektronen, ohne Berücksichtigung der Verzweigung). Da es sich um einen symmetrischen Farbstoff handelt, wird sich im obersten besetzten Zustand in der Kettenmitte eine hohe Elektronendichte (Wellenbauch) befinden, während im ersten unbesetzten Zustand die Elektronendichte am γ -C-Atom praktisch gleich null ist (Wellenknoten). Bei einer Substitution der mittleren Methinkette durch einen elektronegativen Substituenten wird infolge eines Gewinns an Coulomb-Energie eine energetische Absenkung des obersten besetzten Zustandes bewirkt. Das Energieniveau des ersten unbesetzten Zustandes wird demnach praktisch nicht beeinflusst. Dadurch wird die Energie, die zur Elektronenanregung erforderlich ist, um den Betrag der Absenkung des obersten besetzten Zustandes vergrößert, was einer hypsochromen Verschiebung

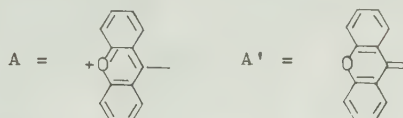
des längstwelligsten Absorptionsmaximums gleichkommt. Aus Tabelle 8 läßt sich entnehmen, daß die längstwellige Bande des unsubstituierten Farbstoffs durch Einführung der Formylgruppe am γ -C-Atom (37) um 125 nm hypsochrom verschoben wird, was eine Erhöhung der Anregungsenergie E_T von 5,4 kcal/mol entspricht. Damit stehen die theoretischen Ueberlegungen in guter Uebereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten .

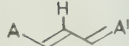
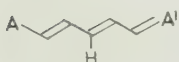
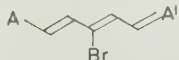
7.3.2. Einfluß des Bromsubstituenten auf das UV/VIS- Spektrum des Farbstoffs 39

Betrachtet man die von Wizinger¹⁴⁾ synthetisierten Mono-, Tri- und Pentamethin-oxonole des 4-Methyl-Xanthyliumperchlorats 10, so fällt auf, daß der erste Vinylensprung beim Uebergang vom Monomethin zum Trimethin äußerst gering ist; er beträgt nur 57 nm. Auch bei dem 2. Vinylensprung ist ein Zurückbleiben gegenüber der Norm von rund 100 nm festzustellen. Berechnet man die Lage der maximalen Absorptionsbanden der drei betrachteten unsubstituierten Farbstoffe nach Gleichung 1 (S. 50) mit einem α -Wert von 1,27, so stehen die theoretisch bestimmten Werte der längstwelligsten Absorptionsbanden in schlechter Uebereinstimmung mit den experimentell ermittelten.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß das Elektronengasmodell von H.Kuhn³⁴⁾ auf die Xanthomethine nicht streng übertragbar ist. Die in Tabelle 10 aufgeführten Farbstoffe sind aufgrund sterischer Hinderung so wenig planar, daß eine Voraussagung hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima und des Einflusses des γ -Brom-Substituenten nicht möglich ist.

Tabelle 10. Theoretisch berechnete und experimentell ermittelte Absorptionsmaxima der Mono-, Tri- und Pentamethin-oxonole der Xanthylium-Reihe



Schematische Formel	n	λ_{exp} [nm] (CH ₃ COOH)	λ_{the} [nm]	$\Delta\lambda = \lambda_{\text{the}} - \lambda_{\text{exp}}$ [nm]
	4	648	642	-6
	5	705	767	+62
	6	785	859	+74
	6	808	-	-

Wie das Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Farbstoffs 29 (Abbild. 15) zeigt, ist die Behinderung der H ^{β} -Atome der Polymethinkette mit den para-ständigen Wasserstoffatomen der ankondensierten Benzolringe der Xanthyloreste besonders groß.

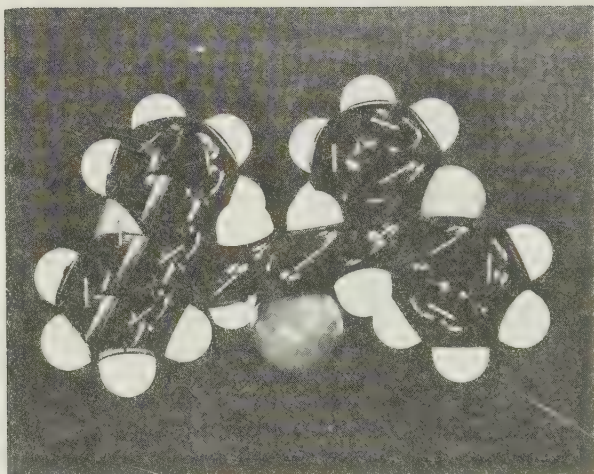


Abbildung 15. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Farbstoffs 39

Die experimentell gefundene bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 23 nm beim Uebergang vom unsubstituierten zum γ -Brom-substituierten Pentamethin-Farbstoff 39 kann ohne Kenntnis der genauen Konfiguration des Farbstoffs 39 nicht interpretiert werden.

8. Darstellung und Eigenschaften von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen

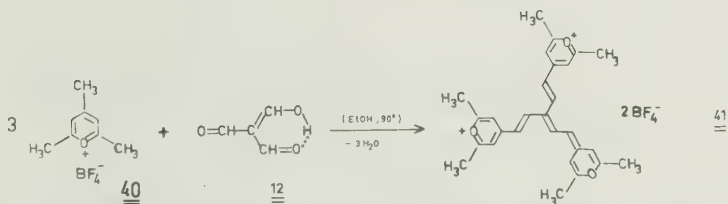
8.1. Synthese von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen

8.1.1. Synthese des symmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonols

Symmetrische trinucleare [2.2.2] Heptamethin-cyanine mit heterocyclischen Immoniumsalzen sind von Reichardt und Mor-
mann⁷⁾ beschrieben worden. Ist der dort beschriebene Syntheseweg auch auf die Synthese von [2.2.2] Heptamethindium-Farb-

stoffen mit Piryloresten anwendbar?

Tatsächlich gelang die Darstellung des [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41 durch Reaktion des 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-tetrafluoroborats 40 und Triformylmethan (12) in Aethanol bei 90° ohne Zusatz einer Hilfsbase.



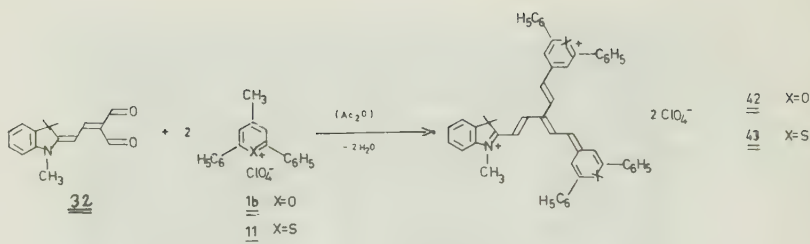
Schema 11. Darstellung des [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41

Der Farbstoff fällt in violettglänzenden Kristallen in nahezu quantitativer Ausbeute an.

Versuche, nach diesem Verfahren durch Variation des Pirylium-salzes weitere symmetrische, trinucleare [2.2.2] Heptamethin-oxonole zu synthetisieren, schlugen fehl.

1.2. Synthese der unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe

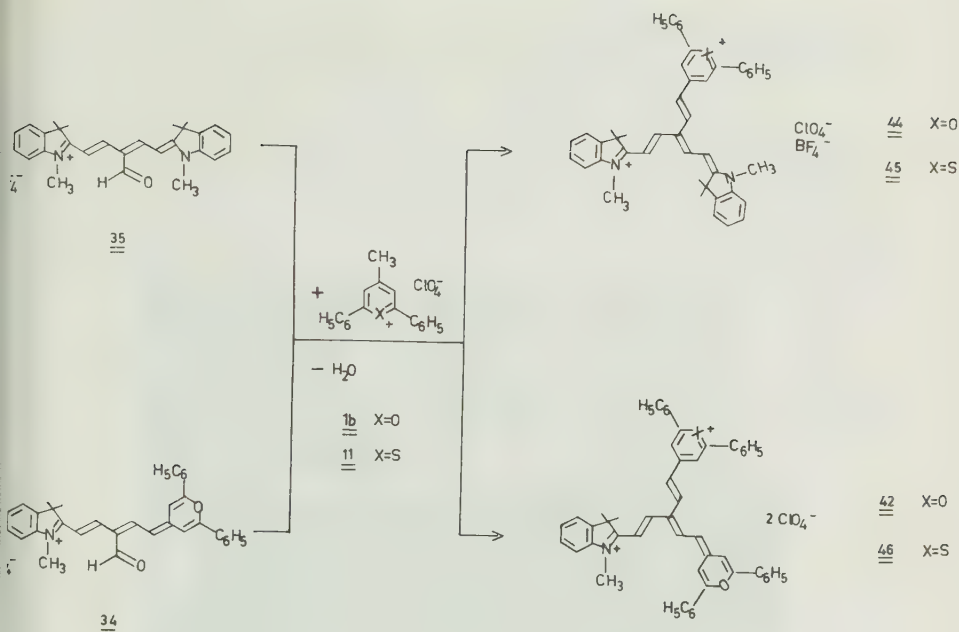
Für die Darstellung unsymmetrischer, trinuclearer [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe mit heterocyclischen Immonium-, Pirylium- und Thiapyrylium-salzen erwies sich das von Mor-mann erstmals dargestellte γ-Formyl-tetramethin-merocyanin 32 als Ausgangsprodukt geeignet, da mit ihm die Weiterkondensa-tion mit den entsprechenden Piryliumsalzen zu den gesuchten [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen ohne Zusatz einer Hilfsbase möglich war.



Schema 12. Darstellung der trinuclearen, unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe aus dem γ -Formyl-tetramethin-merocyanin

Durch zweitägiges Erhitzen des γ -Formyl-tetramethin-merocyanins 32 mit einem Pyrylium - oder Thiapyrylium - perchlorat bei 40° im Molverhältnis 1:2 bildeten sich die unsymmetrischen, trinuclearen [2.2.2] Heptamethine 42 und 43 in Ausbeuten von 67-51%.

Bei Verwendung der entsprechenden symmetrischen und unsymmetrischen γ -Formyl-pentamethine 34 und 35 als Ausgangsverbindungen konnten weitere trinucleare Farbstoffe mit zwei gleichen Resten und das völlig unsymmetrische, mit drei verschiedenen Endgruppen versehene [2.2.2] Meroheptamethin 46 synthetisiert werden.



Schema 13. Darstellung der trinuclearen, unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe aus γ -Formyl-meropentamethinen und- pentamethincyaninen

Der Reaktionsverlauf aller Synthesewege wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion wurde beendet, sobald die längstwellige Bande des γ -Formyl-pentamethin-Farbstoffs verschwunden war.

8.2. Struktur und Eigenschaften von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen

8.2.1. Struktur und Eigenschaften des symmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonols

Das 1.5.7 -Tris-[2,6-dimethyl-pyran-4yl]- [2.2.2] heptamethindium-bis-tetrafluoroborat 41 ist ein hochschmelzender ($F_p > 350^\circ$), gut kristallisierender Farbstoff. Die Verbindung läßt den für delokalisierte π -Elektronensysteme charakteristischen Oberflächenglanz erkennen. Da es sich bei den [2.2.2] Heptamethinen um Salze handelt, die aus einem Dikation und zwei Anionen bestehen, wird die schlechte Löslichkeit der Verbindung 41 verständlich.

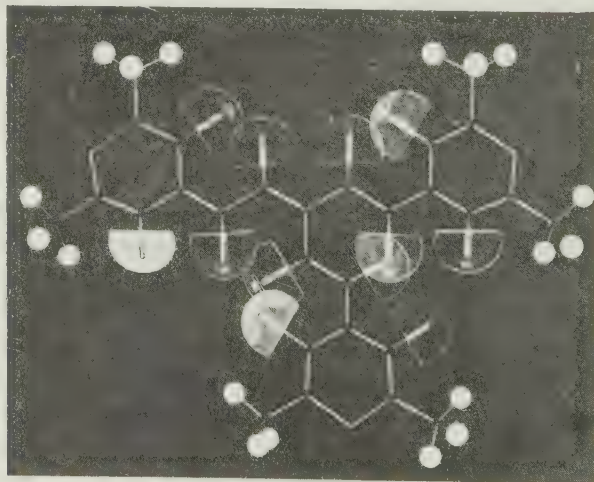


Abbildung 16. Dreidringmodell des Farbstoffs 41 in all-trans-Konfiguration (C_{3h} - Symmetrie)

Das Farbstoffmolekül 41 kann in verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Wie das Dreidring-Modell und das Stuart-Briegleb-Kalottenmodell zeigen, ist eine planare symmetrische all-trans-

Konfiguration mit C_{3h} -Symmetrie sterisch kaum möglich, da sich die Protonen der verzweigten Heptamethinkette und die Protonen der Pyryloreste räumlich behindern. Eine propellerartig verdrehte Konfiguration mit C_3 -Symmetrie oder eine lineare all-trans-Konfiguration mit dem dritten Zweig als Substituenten an einer Pentamethinkette sollten dagegen sterisch möglich sein, wie die Abbildungen 16-19 demonstrieren.

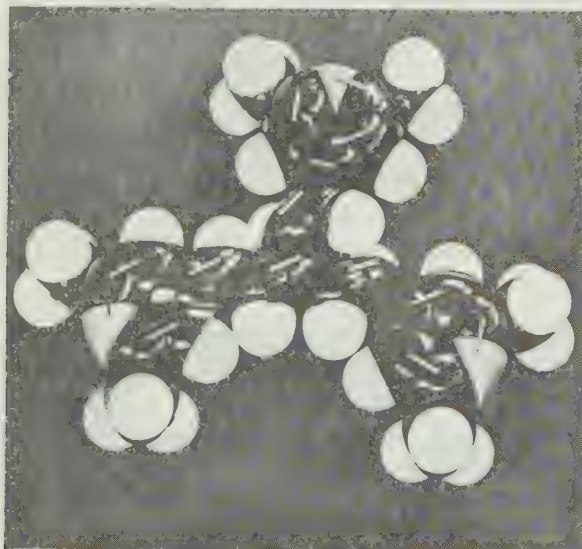


Abbildung 17. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Farbstoffs 41 in all-trans-Konfiguration (C_{3h} -Symmetrie).

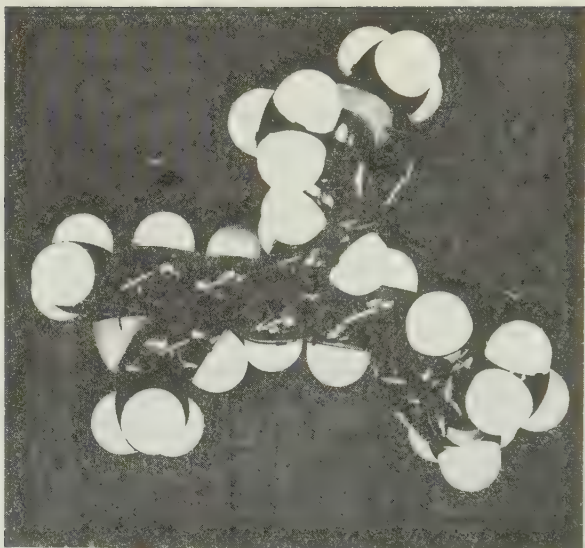


Abbildung 18. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des gleichen Farbstoffs 41 in verdrehter all-trans-Konfiguration mit C_3 -Symmetrie

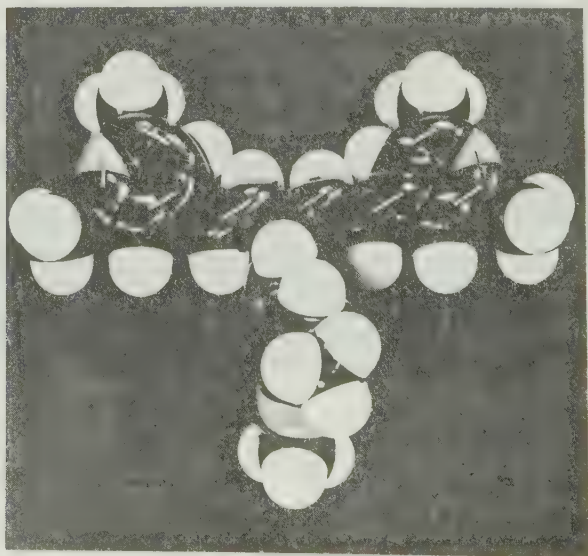


Abbildung 19. Stuart-Briegleb-Kalottenmodell von Verbindung 41 mit linearer, all-trans-konfigurierter Pentamethinkette und einem aus der Ebene herausgedrehtem Zweig

Einen Hinweis auf die Konfiguration der Verbindung 41 lieferte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

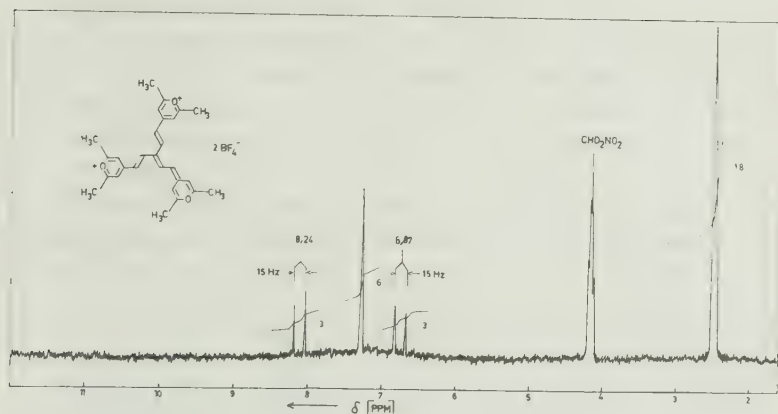


Abbildung 20. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41 in CD_3NO_2 bei 85° (100 MHz)

Das in Abbildung 20 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung 41 zeigt bei 2,61 ppm ein Singulett, das nach Lage und Intensität den 18 Protonen der sechs Methylgruppen zuzuordnen ist. Die sechs aromatischen Protonen der drei Pyranringe erscheinen als Singulett bei 7,39 ppm⁺. Die beiden Dubletts bei 6,87 ppm und 8,24 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H}^\alpha \text{H}^\beta}$ von 15 Hz entsprechen drei AB-Systemen, die von den drei α - und den drei β -Protonen der verzweigten "Heptamethinkette" gebildet werden.

+ Die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Daten dieses [2.2.2] Heptamethin-oxonols lassen einen Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Daten methylsubstituierter Perylum-salze zu, deren aromatische Protonen in 3-Stellung zum Sauerstoff im Bereich von 7,98-7,70 ppm und deren 2-Methylprotonen im Bereich von 2,96 - 2,87 ppm NMR-Signale aufweisen ³⁶⁾.

Aus diesen Daten wird ersichtlich, daß alle drei Aeste des trinuclearen, verzweigten [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41 chemisch und magnetisch äquivalent sind. Der Wert der Kopplungskonstanten beweist, daß der Farbstoff 41 entlang der Polymethinkette all-trans-Konfiguration aufweist und damit eine dreizählige Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene durch das γ -C-Atom besitzt. Die drei Aeste des trinuclearen Farbstoffs sind vermutlich geringfügig propellerartig verdreht, so daß das Molekül zur Punktgruppe C_3 gehört. Völlige Planarität und damit C_{3h} -Symmetrie ist aus sterischen Gründen nicht möglich, wie die Betrachtung des Stuart-Briegleb-Kalottenmodells lehrt. (Abbildung 17). Durch eine geringe Verdrehung der drei Aeste aus der Ebene (im Sinne eines dreiflügeligen Propellers) wird die gegenseitige sterische Behinderung der H-Atome der Polymethinkette verringert, die Überlappung der $2p_z$ -Orbitale der Ketten-C-Atome und damit die Delokalisierung der π -Elektronen jedoch nur geringfügig vermindert³⁷⁾³⁸⁾. Eine endgültige Klärung der Feinstruktur dürfte erst eine Röntgenstrukturanalyse erbringen. Das IR-Spektrum des [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41 läßt eine intensive Bande bei 1640 cm^{-1} erkennen, die in Analogie zu den 2,4,6-trisubstituierten Pyryliumsalzen³⁹⁾ der ν_{C-C} Ringvalenzschwingung zugeordnet werden muß (siehe auch⁴⁰⁾).

8.2.2. Struktur und Eigenschaften der unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe

Die unsymmetrischen, trinuclearen [2.2.2] Meroheptamethin-Farbstoffe 42-46 sind hochschmelzende, gut kristallisierende Verbindungen. In polaren Lösungsmitteln sind sie schlechter löslich als Farbstoff 41. Ein Konfigurationsbeweis durch Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums war daher selbst bei höheren Temperaturen unmöglich.

Die Farbstoffe 42-46 können wie Verbindung 41 in einer geringfügig verdrehten all-trans- oder in einer linearen

all-trans-Konfiguration mit einer Pentamethinketten-Konfiguration vorliegen. Aus den UV/VIS-spektroskopischen Daten kann man entnehmen, daß zumindest bei dem 1- [1.3.3-Tri-methyl-indolin-2yl]-5,7-bis-[2,6-diphenyl-thiapyran-4yl]-[2.2.2] heptamethindium-bis-perchlorat 43 das Vorliegen des linearen all-trans-konfigurierten Pentamethin-thia-oxonols mit dem aus der Ebene herausgedrehten voluminösen γ -Indolenin-Substituenten wahrscheinlich ist.

3.3. UV/VIS - Spektren von trinuclearen, symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffen

Die UV/VIS - Spektren der unsymmetrischen, trinuclearen Meroheptamethine enthalten in der Nähe des längstwelligen Absorptionsmaximums eine zweite Bande annähernd gleicher Intensität. Dieser Befund kann mit Vorbehalt in Analogie zu den Triphenylmethanfarbstoffen folgendermaßen gedeutet werden ⁴¹⁾.

Wir haben in den zu betrachtenden Farbstoffen 42-46 chromophore Systeme vorliegen, die in zwei Dimensionen eine beträchtliche Ausdehnung aufweisen.

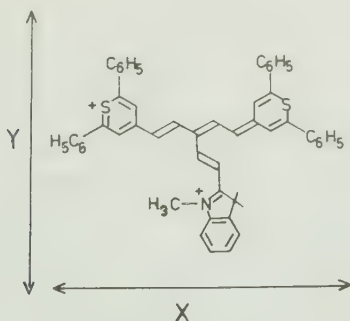


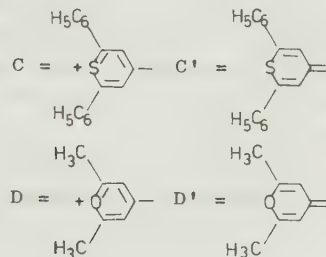
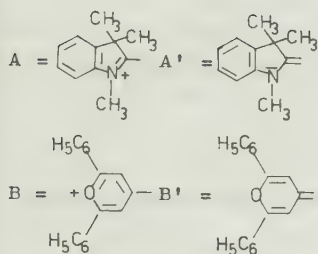
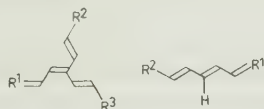
Abbildung 21. Zweidimensionales π -Elektronensystem des Farbstoffs 43

Für diese Verbindungen ist neben der längerwelligen x-Bande, die der Absorptionsbande des am längstwelligen absorbierenden Pentamethinsystems entspricht, eine senkrecht dazu polarisierte γ -Bande zu erwarten, die wegen der in dieser Richtung geringeren Ausdehnung des Konjugationssystems bei etwas kürzeren Wellen liegen sollte. Man beobachtet bei dem Farbstoff 43 zwei Banden im sichtbaren Bereich, von denen die längstwellige bei 880 nm der Absorptionsbande des unsubstituierten Pentamethin-thiaoxonols ³⁵⁾ entspricht, während die zweite bei 707 nm, der Elektronenanregung des unsymmetrischen Meropentamethins zugeordnet werden kann (siehe S. 51).

Die $\lambda_{\max}$ -Werte der unsymmetrischen, trinuclearen [2.2.2] Meroheptamethine in Tabelle 11 lassen über den Einfluß der verschiedenen Endgruppen folgende Schlußfolgerungen zu: beim Uebergang des von Mormann ²⁹⁾ synthetisierten symmetrischen Heptamethincyanins mit den Resten AAA' zum unsymmetrischen Farbstoffmolekül 44 mit zwei Stickstoff- und einer Sauerstoffendgruppe ist eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um 94 nm zu verzeichnen. Bedenkt man, daß die Verschiebung von 94 nm nach längeren Wellenlängen im Bereich der Verschiebung des symmetrischen γ -Formyl-pentamethincyanins 35 (AA')[†] zum unsymmetrischen 34 (A'B)[†] liegt und daß sich die Lage des Absorptionsmaximums des unsubstituierten symmetrischen Pentamethincyanins (AA') nur wenig von der Bandenlage des symmetrischen, trinuclearen Heptamethincyanins (AAA') unterscheidet, so kann mit Vorbehalt angenommen werden, daß sich bei dem unsymmetrischen, trinuclearen Farbstoff 44 ein all-trans-konfiguriertes Meropentamethin mit einer Stickstoff und einer Sauerstoffendgruppe ausbildet auf Kosten des aus der Ebene herausgedrehten zweiten Indoleninrings. Die Ausbildung dieses A-B Pentamethinsystems könnte die Lage des Absorptionsmaximums bestimmen, während die Anregung des A-A'-Pentamethinsystems durch den aus der Ebene herausgedrehten zweiten Indoleninring stark gestört ist, wodurch die hypsochrome Verschiebung der AA'-Bande von 636 nm nach 612 nm erklärt werden könnte.

[†] siehe Seite 42

Tabelle 11. Absorptionsmaxima der symmetrischen und unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonole und Meroheptamethine sowie zweier symmetrischer, unsubstituierter, linearer Pentamethin-Farbstoffe in Acetonitril



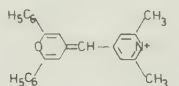
Nr.	R ¹	R ²	R ³	λ [nm]		
<u>41</u>	D	D	D'	723	689	358
<u>44</u>	A	A	B'	729	612	386
<u>45</u>	A	A	C'	773	622	384
<u>42</u>	A	B	B'	793	732	674 386
<u>46</u>	A	B	C'	838	683	398
<u>43</u>	A	C	C'	880	707	401
siehe 29)	A	A	A'		635	340
siehe 29)	A	A'	-		636	363 372
siehe 35)	C	C'	-	879		

Diese Vermutungen könnten durch das bisher unbekannte nicht synthetisierte unsubstituierte, unsymmetrische Meropentamethin mit den Resten A und B' bestätigt werden. Bei der Verbindung 45 wird ebenfalls unter Vorbehalt die Ausbildung eines all-trans-konfigurierten AC'-Thiameropentamethins vermutet.

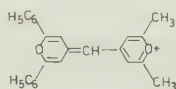
Die Lage der Absorptionsmaxima der Farbstoffe 42, 46 und 43 lassen die Ausbildung eines all-trans-konfigurierten symmetrischen und unsymmetrischen Pentamethin-oxonols bzw. -thiaoxonols mit den Resten BB', BC' und CC' erkennen.

Durch die Kenntnis der Lage der Absorptionsmaxima des von Wizinger³⁵⁾ synthetisierten unsubstituierten Pentamethin-Farbstoffs mit den Resten CC' scheint die obige Annahme bewiesen.

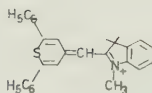
Es ist bekannt⁴²⁾, daß Polymethin-oxonole und -thiaoxonole meist bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Meropolymethin-Farbstoffe (siehe auch S. 42) z.B.



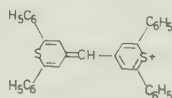
$\lambda = 454 \text{ nm}$



$\lambda = 512 \text{ nm}$



$\lambda = 517 \text{ nm}$



$\lambda = 627 \text{ nm}$

So sollte man beim Ersatz des dritten Indoleninrings der Verbindung 42 durch einen dritten Pirylorest eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande erwarten. Wenn man bedenkt, daß sich der Ersatz der Methylgruppen gegen Phenylgruppen bei den Polymethinoxonolen im Gegensatz zu den Polymethincyaninen nur wenig auf die Lage der Absorptionsmaxima bemerkbar macht⁴³⁾, so ist die hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande beim Uebergang vom unsymmetrischen [2.2.2] Meroheptamethin 42

zum symmetrischen [2.2.2] Heptamethin-oxonol 41 nicht einfach zu deuten. (793 nm $\rightarrow$ 723 nm).

Diese Tatsache kann mit Einschränkungen dahingehend gedeutet werden, daß bei dem symmetrischen Farbstoff 41 das Auftreten von drei gleichartigen energiearmen Pyrylostrukturen eine stärkere Stabilisierung des Grundzustandes als des ersten angeregten Zustandes bewirkt. Die Anregungsenergie wird damit größer als die des unsymmetrischen Meroheptamethins 42 und die Lage des Absorptionsmaximums hypsochrom gegenüber dem unsymmetrischen Farbstoff verschoben. Die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Daten des [2.2.2] Heptamethin-oxonols 41 (siehe Abb. 20) beweisen die Äquivalenz aller drei Aeste des Farbstoffmoleküls.

Zur Nomenklatur der trinuclearen Polymethin-Farbstoffe

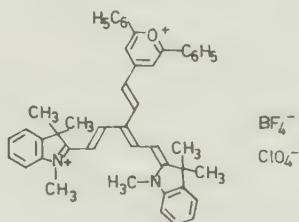
Die korrekte Bezeichnung der dargestellten neuen trinuclearen Polymethin-Farbstoffe nach den derzeit allgemein akzeptierten Nomenklaturregeln ist schwierig und führt zu sehr umständlichen Namen. Die Schwierigkeit der Benennung dieser Verbindungen hat ihren Grund in der Abhängigkeit der rationalen Namen von der gewählten mesomeren Grenzstruktur, die oft nicht willkürfrei festgelegt werden kann. Angemessener wäre für Polymethinfarbstoffe eine spezielle Nomenklatur-Konvention, die insbesondere der symmetrischen Verteilung der positiven Ladung (en) über das gesamte Molekül gerecht wird. Nach einem Vorschlag des Beilstein-Instituts⁴⁴⁾ könnte man die Anzahl der Ladungen durch eine Endung am Namensstamm ausdrücken (-ium für einfache, -dium für zweifache positive Ladung, -id und -diid für negative Ladungen⁴⁵⁾ und die heterocyclischen Endgruppen völlig gleich behandeln, und zwar so, als ob sie alle durch eine Einfachbindung mit dem acyclischen Polymethin-Teilgerüst verknüpft wären und die jeweils größtmögliche Anzahl von Doppelbindungen (d.h. eine Ladung) enthielten. Die Verbindungsklassen-Bezeichnungen "cyanin", "oxonol" und "merocyanin" in den individuellen Namen werden dann

entbehrlich, weil die Unterscheidung zwischen Cyaninen, Oxonolen und Merocyaninen bereits durch die Endgruppen-Bezeichnungen und die die Ladungen spezifizierenden Endungen gegeben ist.

Bei verzweigten Polymethinen könnte dann zur Spezifizierung des acyclischen Polymethin-Gerüsts eine Matrikel dienen, wie sie bei den von Baeyer-Namen für Polycyclen, Spiro-Alkan-Namen und "Phan"-Namen Verwendung findet:

z.B. [2.2.2] Heptamethin für den acyclischen Teil der verzweigten Polymethinfarbstoffe $\underline{41-46}$, bei denen zwischen Verzweigungspunkt und Endgruppe jeweils zwei Methingruppen angeordnet sind,

Unter Berücksichtigung dieser Konvention würde der Name z.B. von Farbstoff $\underline{44}$ folgendermaßen lauten:



1.5.-Bis[1.3.3-trimethyl-indolin-2yl]-7-[2,6-diphenylpyran-4yl]- [2.2.2] heptamethindium-perchlorat-tetrafluoroborat.

Bei den synthetisierten γ -substituierten, unsymmetrischen Pentamethin-Farbstoffen (z.B. $\underline{26}$) handelt es sich nicht um Merocyanine (=vinylloge Säureamide), sondern um Vinylloge eines am Sauerstoff alkylierten Säureamids, die nach Dähne⁵⁾ allgemein als Meropolymethine bezeichnet werden können.

Im experimentellen Teil werden die neuen Polymethinfarbstoffe entsprechend dieser Konventionen benannt.

0. Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch Kondensation des Nitro- bzw. des Formylmalondialdehyds mit methylsubstituierten Piryliumsalzen wurden je nach Reaktionsbedingungen neuartige γ -Nitro- bzw. γ -Formyl-tetramethin-oxonole 13-20; 23-24 synthetisiert.

Die UV/VIS spektroskopischen Messungen lieferten nützliche Hinweise für die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bzw. Konfiguration dieser Verbindungen.

Eine zu ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingungsbande der γ -substituierten Tetramethin-oxonole deutet auf einen ausgeprägten dipolaren elektromischen Grundzustand dieser Farbstoffe hin. (siehe Kapitel 4.2.)

Aus der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums des γ -Formyl-tetramethin-oxonols 23 konnte die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ für die Drehung um die sp^2C - sp^2C Achse zu 15,0 kcal/Mol bestimmt werden (siehe Kapitel 4.2.2).

Die Isolierung der Monokondensationsprodukte des Nitro-, Formyl- und Arylazo-malondialdehyds mit heterocyclischen Immoniumsalzen gestattete durch weitere Reaktion dieser Verbindungen mit methylsubstituierten Pirylium- bzw. Thia-piryliumsalzen die Darstellung unsymmetrischer, γ -substituierter Meropentamethin-Farbstoffe.

Die Konstitution dieser neuartigen Farbstoffe 26-28, 33 und 34 wurde außer durch Elementaranalysen vor allem durch IR-, ^1H -NMR - und UV/VIS- spektroskopische Daten gesichert. Die γ -substituierten Meropentamethine zeigen negativ solvatochromes Verhalten.

Unter sorgfältig ermittelten Reaktionsbedingungen waren die symmetrischen γ -Formyl- und γ -Brom-substituierten Pentamethin-oxonole und-thiaoxonole zu gewinnen (26, 27, 29). Der Einfluß der γ -Formyl-Gruppe auf die UV/VIS-Spektren des γ -Formyl-pentamethin-thiaoxonols äußert sich in einer hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten $\pi - \pi^*$ Ab-

sorptionsbande. Dieser Befund wird mit Hilfe des Kuhn'schen Elektronengasmodells organischer Farbstoffe gedeutet (siehe Kapitel 7.3.1).

Im Sinne einer Aldolkondensation ließen sich schließlich alle drei Aldehydgruppen des Triformylmethans mit methyl-substituierten Pyryliumsalzen umsetzen, wobei erstmals die Synthese eines symmetrischen, trinuclearen $[2.2.2]$ Heptamethin-oxonol-Farbstoffs 41 mit guten Ausbeuten gelang.

Ueber das γ -Formyl-Merocyanin 32 und mit Hilfe des γ -Formyl-pentamethin-cyanins 35 und Meropentamethins 34 war die Synthese von unsymmetrischen, trinuclearen $[2.2.2]$ Meroheptamethin-Farbstoffen möglich, die zwei bzw. drei verschiedene Endgruppen aufweisen. (42-46) (siehe Kapitel 8.1.2).

Die Konfiguration der synthetisierten Polymethinfarbstoffe wurde mittels der aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entnommenen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten bestimmt. Danach besitzen die γ -Formyl-tetramethin-oxonole, die γ -Formyl- und γ -Nitro-pentamethin-Farbstoffe entlang der Polymethinkette die all-trans-Konfiguration. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des symmetrischen, trinuclearen $[2.2.2]$ Heptamethin-oxonols 41 deutet auf eine C_3 -Symmetrie für das Molekül hin, während aufgrund von UV/VIS spektroskopischen Daten der unsymmetrischen, trinuclearen Verbindungen ein all-trans-konfiguriertes Pentamethin mit einem aus der Ebene herausgedrehten γ -Substituenten für diese Verbindungen nicht ausgeschlossen werden kann (siehe Kapitel 8.3.).

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Mikroheiztisch (Reichert, Wien) bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Prof. Dr. Klamberg, Fachbereich Chemie Marburg, und vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, ausgeführt. Die Verbrennung der Tetrafluoroborate erfolgte teilweise unter Zusatz von Vanadiumpentoxid.

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrographen Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Die Banden sind durch ihre Wellenzahl (cm^{-1}) und durch eine ungefähre Intensitätsangabe (s=stark, m=mittel, w=schwach; S=Schulter) gekennzeichnet.

Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer Beckmann DK-2A aufgenommen, (Temperatur ca 25° , Konzentration $1\text{--}3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Quarzküvetten mit 1 cm Schichtdicke). Die Extinktion wird durch den Logarithmus des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten angegeben. Die verwendeten Lösungsmittel waren Uvasole der Firma Merck oder Handelsprodukte, die nach den Vorschriften im Houben-Weyl-Müller⁴⁶⁾ gereinigt und getrocknet wurden.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden von Herrn J. Zacke, Fachbereich Chemie Marburg, mit dem Gerät Varian XL-100 bei 100 MHz aufgenommen. Wegen der äußerst schlechten Löslichkeit der synthetisierten Verbindungen und wegen des Auskristallisieren bei TMS-Zugabe, wurde das Lösungsmittel selbst als Standardsubstanz verwendet. Die chemische Verschiebung wird in δ -Einheiten [ppm] angegeben.

Alle Einwaagen unter 5 mg wurden mit einer Mikrowaage M5 der Firma Mettler (Zürich) vorgenommen.

Zur dünnschichtchromatographischen Prüfung dienten DC-Karten "Riedel" (Kieselgel SIF) mit Fluoreszenzindikator.

Beschreibung der Versuche

1. Ausgangsverbindungen

1.1. Darstellung der Pirylium - und Thiapyrylium-salze

- 1.1.1. 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-perchlorat⁸⁾⁹⁾
- 1.1.2. 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾
- 1.1.3. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat⁴⁷⁾
- 1.1.4. 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-tetrafluoroborat
- 1.1.5. 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat¹⁵⁾
- 1.1.6. 4-Methyl-flavylium-perchlorat¹²⁾¹³⁾
- 1.1.7. 9-Methyl-xanthylium-perchlorat¹⁴⁾

1.2. Darstellung des heterocyclischen Immoniumsalzes

- 1.2.1. 1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluoroborat²⁹⁾

1.3. Darstellung der Malondialdehyde

- 1.3.1. Natrium-nitromalondialdehyd-monohydrat¹⁶⁾¹⁷⁾
- 1.3.2. Triformylmethan¹⁸⁾
- 1.3.3. Brom-malondialdehyd-dianil-hydrobromid⁴⁸⁾

2. Darstellung der unsymmetrischen, neutralen γ -Nitro-tetramethin-oxonol- und thiaoxonol-Farbstoffe

2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

10.0 mmol des Piryliumsalzes wurden in 100 ml Acetanhydrid unter Erhitzen gelöst. Nach dem raschen Abkühlen (Eis/Kochsalz) auf Raumtemperatur, wobei ein Teil des Piryliumsalzes in feinverteilter Form wieder ausfällt, wurden 11.0 mmol Natrium-nitromalondialdehyd-monohydrat zugesetzt. Die Lösung verfärbte sich sofort von gelb nach blau oder rot. Man rührte mehrere Stunden bei Raumtemperatur, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und wusch die feinen Kristalle gründlich mit Wasser, Methanol und Diäthyläther.

Die Reinigung der Farbstoffe erfolgte durch Heißextraktion aus Benzol (100 ml) und Aethanol/Aceton) (2:1) (60 ml), die Trocknung in der Trockenpistole (Silicagel/P₄O₁₀; 80°; Oelpumpenvakuum).

1. 2-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-4,6-diphenyl-pyran 13

3,47 g (10.0 mmol) 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1 mit 1,72 g (11.0 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd versetzt. Es wurde 8 Stdn. bei 25° gerührt. Das Rohprodukt (1,67 g; 48%) wurde durch Heißextraktion aus Benzol und Aethanol/Aceton gereinigt. Man erhielt 1,40 g (42,5%) grüne Kristalle vom Schmp. 251°.

C₂H₁₅NO₄ (345,4) Ber. C 73,03 H 4,38 N 4,06
Gef. C 73,08 H 4,41 N 4,46

UV/VIS-Spektren : $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 599 (4,42), 562 (4,38), 417 (4,04) und
330 nm (4,32).

in Methanol=574 (4,58), 341 (4,52), und 261 nm (4,18).

¹H-NMR-Spektrum : Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz auch bei höheren Temperaturen nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr) : 1643 (s), 1626 (w), 1596 (w), 1557 (m),
1510 (s), 1472 (s), 1348 (s), 1336 (s),
1274 (w), 1225 (m), 1227 (m), 1195 (s),
1175 (w), 1095 (w), 1067 (m), 1026 (w),
994 (m), 955 (s), 921 (w), 906 (m),
865 (m), 830 (w), 791 (w), 765 (s), 702 (w),
677 (s), 636 (w) und 604 cm⁻¹ (w).

2. 4-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-4,6-diphenyl-pyran 14

1,73 g (5.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1. mit 0,764 g (5.5 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd in 60 ml Acetanhydrid 14 Stdn. bei 25° gerührt. Die Reinigung des Niederschlags erfolgte durch zweimalige Heißextraktion aus Benzol (60 ml). Man erhielt 0,74 g

(43%) bronzefarbige Kristalle vom Schmp. 258°.

C₂₁H₁₅NO₄ (345,4) Ber. C 73,03 H 4,38 N 4,06

Gef. C 72,88 H 4,44 N 4,26

UV/VIS Spektren : $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 560 (4,73), 523 (4,64) und 344 nm (4,19).

in Methanol = 547 (4,86) und 351 nm (4,27).

¹H-NMR: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz auch in CD₃SOCD₃ bei 100° nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1641 (s), 1542 (s), 1518 (m), 1485 (w),
1425 (w), 1334 (m), 1297 (w), 1283 (w),
1225 (s), 1168 (m), 1143 (w), 1098 (w),
1063 (m), 1041 (w), 1023 (w), 992 (w),
952 (w), 925 (s), 873 (m), 846 (w),
786 (w), 763 (m), 676 (s) und 611 cm⁻¹ (w).

2.1.3. 2-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-6-methyl-4-phenyl-pyran 15

0,57 g (2.0 mmol) 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1 mit 0,35 g (2.2 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd in 40 ml Acetanhydrid 7 Stdn. bei 25° gerührt. Der Niederschlag wurde durch Heißextraktion mit Benzol (20 ml) und Aethanol/Aceton (30 ml) gereinigt. Man erhielt 0,16 g (28%) grüne Kristalle vom Schmp. 350°.

C₁₆H₁₃NO₄ (283,27) Ber. C 67,84 H 4,63 N 4,95

Gef. C 67,58 H 4,79 N 4,79

UV/VIS Spektren: $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 598 (s), 564 (4,51) und 383 nm (4,00).

in Methanol = 548 (4,59), 358(w) und 326 nm (4,24).

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung auch in CD₃SOCD₃ bei 100° nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1664 (s), 1642 (s), 1584 (s), 1501 (w),
1477 (s), 1450 (s), 1374 (s), 1341 (w),
1323 (m), 1265 (m), 1227 (w), 1197 (w),
1165 (w), 1142 (w), 1097 (w), 1075 (s),

1034 (w), 1023 (m), 985 (m), 960 (m),
923 (s), 998 (w), 851 (s), 839 (m),
789 (w), 765 (m), 750 (m), 704 (w),
677 (m), 636 (w), 625 (w) und
613 cm^{-1} (w).

4. 2-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-4-phenyl-dihydro(5,6)-naphto
[1,2-b] -pyran 16

0,90 g (2.5 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-dihydro(5,6)-naphto
[2,1-a] pyrylium-tetrafluoroborat wurden nach Vorschrift 2.1
mit 0,43 g (2.75 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd in 40 ml
Acetanhydrid 6 Stdn. bei 25° zur Reaktion gebracht. Der
Niederschlag wurde durch viermalige Heißeextraktion aus Benzol
(40 ml) und Aethanol/Aceton (2:1) (30 ml) gereinigt. Man er-
hielt 0,13 g (14%) dunkelgrüne Nadeln vom Schmp 238°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (371,39) Ber. C 74,38 H 4,61 N 3,77

Gef. C 74,90 H 4,75 N 3,72

UV/VIS-Spektren: λ_{max} (log ϵ)

in Benzol = 658 (4,21), 607 (4,43), 567 (4,43), 546(w),
419 (4,02), 355 (s) und 340 nm (4,24).

in Methanol= 560 (4,52) und 347 nm (4,35).

in n-Butanol=588 , 562 , 402 (s) und 350 nm.

in Aceton = 588 , 562 , 405 und 344 nm.

in 1.4-Dioxan = 647 (s), 601, 564 , 416, 395 und 338 nm.

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen
der schlechten Löslichkeit der Substanz auch
bei höheren Temperaturen nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1644 (s), 1616 (s), 1599 (w), 1562 (s),
1508 (s), 1473 (s), 1428 (w), 1408 (w),
1336 (s), 1276 (w), 1245 (m), 1195 (m),
1134 (s), 1168 (m), 1144 (m), 1132 (w),
1114 (m), 963 (w), 938 (m), 912 (w), 870 (m),
820 (w), 790 (w), 776 (m), 747 (s), 732 (s),
697 (s) und 624 cm^{-1} (w).

2.1.5. 4-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-flavan 17

0,80 g (2.5 mmol) 4-Methyl-flavylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1 in 30 ml Acetanhydrid mit 0,43 g (2.75 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd 6 Stdn. bei 25° gerührt. Der glitzernde grüne Niederschlag wurde viermal mit Aethanol/Aceton (2:1) (30 ml) extrahiert. Man erhielt 0,45 g (56%) feine grüne Nadeln vom Schmp. 230-232°C.

C₁₉H₁₃NO₄ (319,3) Ber. C 71,47 H 4,10 N 4,39
Gef. C 71,58 H 4,38 N 4,68

UV/VIS-Spektren: $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 560 (4,58), 525 (4,62) und 333 nm (4,22).

in Methanol = 559 (4,69), 524 (4,57), 335 (4,16) und 239 nm (4,31).

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung auch bei höheren Temperaturen nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1667 (s), 1627 (s), 1611 (w), 1521 (m), 1496 (m), 1478 (s), 1451 (w), 1406 (m), 1354 (w), 1313 (w), 1293 (w), 1215 (m), 1164 (w), 1131 (s), 1101 (w), 1077 (w), 1055 (m), 1037 (s), 1015 (m), 1001 (w), 947 (s), 933 (m), 904 (s), 865 (w), 853 (w), 803 (m), 764 (s), 744 (w), 676 (m), 655 (w) und 613 cm⁻¹ (w).

2.1.6. 2-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-6-phenyl-benzo (3,4)-pyran 18

0,77 g (2.5 mmol) 1-Methyl-3-phenyl-isochromylium-tetrafluoroborat wurden nach Vorschrift 2.1 in 40 ml Acetanhydrid mit 0,43 g (2.75 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd 7,5 Stdn. bei 25° gerührt. Der giftiggrüne Niederschlag wurde abgesaugt und durch Sublimation bei 230° im Feinvakuum gereinigt. Man erhielt 0,10 g (12%) violettglitzernde Nadeln vom Schmp. 255°.

C₁₉H₁₃NO₄ (319,32) Ber. C 71,47 H 4,10 N 4,38
Gef. C 70,63 H 4,32 N 4,76

UV/VIS-Spektren: $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 560 (4,49), 520 (4,51), 427 (S) und 354 nm (4,18).

in Methanol=558, 519, 494, 345 und 251 nm.

Der Extinktionskoeffizient konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz in Methanol nicht bestimmt werden.

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz auch in CD₃SOCD₂ bei 100° nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1666 (s), 1633 (s), 1603 (w), 1569 (s), 1493 (m), 1447 (w), 1381 (m), 1347 (w), 1337 (w), 1302 (S), 1293 (s), 1263 (m), 1221 (m), 1221 (m), 1197 (m), 1186 (S), 1156 (w), 1132 (s), 1051 (w), 1038 (w), 1029 (w), 995 (s), 958 (w), 948 (w), 906 (m), 847 (m), 832 (m), 799 (m), 768 (m), 757 (s), 739 (m), 678 (s), 673 (S), 651 (m) und 629 cm⁻¹ (w).

1.7. 4-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-dibenzopyran 19

0,59 (2.0 mmol) 9-Methyl-xanthylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1 in 50 ml Acetanhydrid mit 0,34 g (2.2 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd 3 Stdn. bei 70° gerührt. Der rote, fasrige Niederschlag wurde in 30 ml Benzol und 40 ml Aethanol umkristallisiert. Man erhielt 0,21 g (36%) rote Nadeln vom Schmp. 205°.

C₁₇H₁₁NO₄ (293,27) Ber. C 69,62 H 3,78 N 4,78
Gef. C 69,42 H 4,14 N 4,48

UV/VIS-Spektren: $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Benzol = 487 nm (4,42),

in Eisessig = 489 und 315 nm.

in Methanol= 474 (4,01), 294,230 und 212 nm.

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1674 (s), 1599 (m), 1556 (s), 1534 (S), 1496 (m), 1453 (s), 1395 (w), 1369 (m), 1344 (w), 1305 (s), 1287(s), 1240 (s),

1209 (s), 1143 (s), 1104 (m), 1045 (m),
998 (w), 959 (s), 944 (m), 900 (m),
876 (m), 831 (w), 796 (m), 764 (s),
748 (s), 699 (w), 659 (w) und
634 cm^{-1} (w).

2.1.8. 4-(3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-2,6-diphenyl-thiapyran 20

0,72 g (2.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat wurden nach Vorschrift 2.1 in 40 ml Acetanhydrid mit 0,34 g (2.2 mmol) Natrium-nitromalondialdehyd 4 Stdn. bei 25° gerührt. Der braun-goldene Niederschlag wurde durch Heißeextraktion mit Benzol (20 ml) und Aethanol/Aceton (2:1) (20 ml) gereinigt. Man erhielt 0,36 g (50%) goldbraune Nadeln vom Schmp. 225-226°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (361,42) Ber. C 69,79 H 4,18 N 3,87

Gef. C 69,65 H 4,22 N 3,71

UV/VIS-Spektren: λ_{max} (log ϵ)

in Benzol= 590, 553 und 346 nm.

in Methanol= 578 und 358 nm.

Die Extinktionskoeffizienten konnten wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindung in beiden Lösungsmitteln nicht bestimmt werden.

^1H -NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums war wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht möglich.

IR-Spektrum (KBr): 1653 (s), 1608 (m), 1504 (s), 1450 (w),
1429 (w), 1415 (w), 1387 (w), 1348 (m),
1326 (w), 1293 (s), 1274 (s), 1206 (s),
1169 (s), 1101 (w), 1062 (s), 996 (m),
939 (s), 887 (m), 864 (w), 792 (s),
761 (m), 741 (s), 709 (w), 686 (m),
628 (w) und 614 cm^{-1} (w).

Darstellung der unsymmetrischen, neutralen γ -Formyl-tetramethin-oxonol und-thiaoxonol Farbstoffe

1.1. 4-(3,3-Diformyl-allyliden)-2,6-diphenyl-pyran 23

1,38 g (4.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat wurden mit 0,44g (4.4 mmol) Triformylmethan 2 Stdn. in 20 ml Pyridin (dest.) unter Rühren auf 120° erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde auf eine Chromatographie-Säule (Länge 50 cm, Durchmesser 4,5 cm) gegeben, die mit in Benzol/Methanol (4:1) aufgequelltem Kieselgel S (Firma Riedel-De Haen) gefüllt war. (200 g Kieselgel auf ca. 500 ml Benzol/Methanol (4:1)). Als Laufmittel war ein Benzol/Methanol-Gemisch (4:1) geeignet. Die rote Fraktion (~ 200 ml) wurde aufgefangen, am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingedampft und mit Diäthyläther versetzt. Der rotbraune, glitzernde Niederschlag wurde abgesaugt; Ausbeute 0,39 g (30%). Der Schmp. betrug 228-232°.

Die dünnschichtchromatographische Reinigung erfolgte auf Platten (10x20 cm), die mit Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) beschichtet waren (Schichtdicke ca. 1 mm). Die Reaktionslösung konnte direkt auf die Platten aufgetragen werden. Als Laufmittel diente Benzol/Methanol (4:1). Die rote Fraktion wurde abgekratzt und mit Diäthyläther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels fiel der Farbstoff in 23 Proz. Ausbeute an.

C₂₂H₁₆O₃ (328,4) Ber. C 80,47 H 4,91

Gef. C 80,36 H 4,99

UV/VIS-Spektren : $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Acetonitril = 531 (4,55), 499 (4,52) und 399 nm (4,02).

in Methanol⁺ = 534, 514 (w) und 354 nm.

in Aceton⁺ = 533, 498 und 337 nm.

in n-Butanol⁺ = 540, 510 (s) und 352 nm.

in 1.4-Dioxan⁺ = 568, 532, 502 und 339 nm.

in Benzol⁺ = 574, 535, 505 und 337 nm.

⁺ wegen der schlechten Löslichkeit des Farbstoffs konnten die Extinktionskoeffizienten nicht bestimmt werden.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 55°): δ = 9,92 (s), 8,02 (s) und 7,9-7,0 ppm (m).

IR-Spektrum (KBr): 1630 (s), 1615 (s), 1520 (s), 1485 (w), 1474 (w), 1449 (m), 1415 (m), 1355 (w), 1330 (w), 1275 (w), 1235 (s), 1180 (s), 1150 (w), 1095 (w), 1079 (w), 1039 (w), 1021 (m), 930 (s), 875 (m), 826 (w), 760 (s), 743 (w), 723 (s), 680 (s), 606 (m), und 560 cm⁻¹ (m).

3.2. 4-(3,3-Diformyl-allyliden)-2,6-diphenyl-thiapyran 24

0,73 g (2.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat wurden in 10 ml Pyridin (dest.) mit 0,22 g (2.2 mmol) Triformylmethan 2 ¹/₄ Stdn. bei 120° gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit Wasser ein Produkt ausgefällt, das gründlich mit Wasser und wenig Aethanol gewaschen wurde. Der Niederschlag konnte durch mehrmaliges Extrahieren aus Aethanol abs. (6 mal) oder auf dünnschichtchromatographischem Wege gereinigt werden. Dazu wurde der Farbstoff erneut in Aceton gelöst und auf DC-Platten (10x 20 cm) aufgetragen, die mit Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) beschichtet waren (Schichtdicke ca. 1 mm). Als Laufmittel diente Benzol/Methanol (5:1). Die violette Fraktion wurde abgesaugt und mit Aceton extrahiert. Nach dem Einengen erhielt man 0,25 g (36%) des dunkelbraunroten Farbstoffs vom Schmp. 200-201°.

C₂₂H₁₆O₂S (344,0) Ber. C 76,72 H 4,68

Gef. C 76,55 H 4,81

UV/VIS-Spektren (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 557 (4,49), 527 (4,61) und 338 nm (3,95).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃; 55°): δ = 10,10 (s); 974 (s); 8,01 (d, J=14 Hz) und 7,8 ppm (d, J= 14 Hz).

IR-Spektrum (KBr): 1720 (w), 1670 (s), 1651 (s), 1649 (s), 1640 (s), 1605 (m), 1545 (s), 1470 (w), 1442 (w), 1400 (w), 1380 (w), 1350 (w),

1315 (w), 1240 (s), 1189 (w), 1160 (w),
1100 (w), 1070 (w), 995 (w), 930 (m),
875 (w), 770 (s), 742 (s), 720 (w),
683 (m), 615 (w), 600 (w) und 520
 cm^{-1} (w).

Darstellung der unsymmetrischen, kationischen γ -Nitro-mero-
pentamethin-Farbstoffe

1. γ -Nitro- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] - [2.4-diphenyl-
pyran -6-yl] -pentamethinium-tetrafluoroborat bzw.-per-
chlorat 26

1.1. 0,35 g (1.0 mmol) 2- (3'-Formyl-3'-nitro-allyliden)-4,6-di-
phenyl-pyran wurden in 8 ml Acetanhydrid mit 0,26 g (1.0 mmol)
1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluoroborat 3 Stdn. bei
100° unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen
auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und
Diäthyläther gründlich gewaschen und getrocknet; Ausbeute
0,20 g (34%). Die Reinigung erfolgte durch Heißeextraktion
aus Äthanol/Aceton (5:3). Nach dem vierstündigen Trocknen
in der Trockenpistole (Silicagel; P_4O_{10} ; 80°; Öelpumpenvakuum
erhielt man glitzernd grüne Kristalle vom Schmp. 225-228°.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3$] BF_4 (588,4) Ber. C 67,36 H 4,97 N 4,76
Gef. C 67,21 H 5,03 N 4,66
UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 679 (477), 488 (4,56),
467 (w), 394 (s) und
356 nm (4,38).

1.2. 0,27 g (1.0 mmol) 1.3.3-Trimethyl-2-(3'-formyl-3'-nitro-
allyliden)-indolin wurden in 10 ml Acetanhydrid mit 0,35 g
(1.0 mmol) 4,6-Diphenyl-2-methyl-pyrylium-perchlorat 5 Stdn. bei
80° wie unter 4.1.1. beschrieben umgesetzt; Ausbeute 0,55 g
(90,4%) ; Schmp. 242-243°.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3$] ClO_4 (601,1) Ber. C 65,94 H 4,86 N 4,66
Gef. C 65,57 H 4,89 N 4,67

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 679 (4,78), 486 (4,46), 4,66 (W), 392 (s) und 356 nm (4,37).

¹H-NMR-Spektrum (CD₃SOCD₃, 70°): δ = 8,60 (s), 8,42-7,68 (m), 7,59 (s), 7,54 (s), 7,40 (d, J=16 Hz), 7,43 (s), 6,96 (d, J=16 Hz), 3,90 (s) und 1,75 ppm (s).

4.2. γ -Nitro- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] - [2,6-diphenylpyran-4-yl] -pentamethinium-perchlorat 27

0,27 g (1.0 mmol) 1.3.3.-Trimethyl-2-(3'-formyl-3'-nitro-allyliden)-indolin wurden in 5 ml Acetanhydrid mit 0,35 g (1.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat 5 Stdn. bei 80° wie unter 4.1.1 beschrieben umgesetzt; Ausbeute 0,54 g (90%); Schmp. 249-250°.

C ₃₃ H ₂₉ N ₂ O ₃]	ClO ₄	(601,1)	Ber.	C 65,94	H 4,86	N 4,66
			Gef.	C 65,50	H 5,08	N 4,49

UV/VIS-Spektrum (CH₃CN): $\lambda_{\max}$ (log ϵ) = 655 (4,99), 467 (4,32) und 386 nm (4,38).

¹H-NMR-Spektrum (CD₃SOCD₃; 70°): δ = 8,70 (s), 8,50 (s), 8,30 (m), 7,72 (m), 7,58 (s), 7,51 (s), 7,48 (s), 7,40 (s), 7,16 (d, J= 16 Hz), 3,94 (s) und 1,76 ppm (s).

4.3. γ -Nitro- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]- [2,6-diphenylthiapyran-4-yl] -pentamethinium-perchlorat 28

0,27 g (1.0 mmol) 1.3.3-Trimethyl-2-(3'-formyl-3'-nitro-allyliden)-indolin wurden in 5 ml Acetanhydrid mit 0,36 g (1.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyryliumperchlorat 3 Stdn. bei 80° wie unter 4.1.1 beschrieben umgesetzt; Ausbeute 0,53 g (85%). Man erhielt glitzernd goldbraune Kristalle vom Schmp. 244-247°.

$C_{33}H_{29}N_2O_2S$] ClO_4 (617,1) Ber. C 64,22 H 4,74 N 4,54

Gef. C 63,79 H 5,00 N 4,49

UV/VIS-Spektrum (CH_3OH): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 699 (4,98), 478 (4,29),
und 392 nm (4,30).

1H -NMR-Spektrum (CD_3NO_2 , 80-85°): δ = 8,55 (d, J=15 Hz), 8,45 (d,
J=15 Hz), 8,27 (s), 7,92 (m),
7,63 (m), 7,33 (d, J=15 Hz),
7,12 (d, J=15 Hz), 3,90 (s),
und 1,79 ppm (s).

Darstellung der unsymmetrischen, kationischen γ -Formyl- und γ -Arylazo-meropentamethin-Farbstoffe

1. γ -Formyl- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-perchlorat $\underline{\underline{34}}$

1. 0,26 g (1.0 mmol) 1.3.3 - Trimethyl-2-(3.3-diformyl-allyliden)-indolin wurden in 5 ml Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° mit 0,35 g (1.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat wie unter 4.1.1 beschrieben umgesetzt; Ausbeute 0,29 g (50%). Nach der Reinigung durch Heißeextraktion aus Benzol und Aethanol erhielt man grüne Kristalle vom Schmp. 222-227°.

2. 0,26 g (1.0 mmol) 1.3.3-Trimethyl-2-(3.3-diformyl-allyliden)-indolin wurden in 5 ml Aethanol (abs.) 40 min. bei 80° mit 0,35 g (1.0 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat umgesetzt. Ausbeute 0,52 g (89%); Schmp. 220-222°.

$C_{34}H_{30}NO_2$] ClO_4 (584,1) Ber. C 69,92 H 5,18 N 2,40

Gef. C 69,79 H 5,18 N 2,08

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 678 (5,01), 418 (s),
und 374 nm (4,22).

1H -NMR-Spektrum (CD_3NO_2 ; 80-85°):

δ = 9,93 (s), 8,22 (d, J= 15 Hz), 8,15 (m), 7,67 (m), 7,54 (s),
7,11 (d, J= 15 Hz), 3,91 (s) und 1,83 ppm (s).

IR-Spektrum (KBr): 1630 (s), 1560 (w), 1490 (s), 1450 (s),
1410 (w), 1355 (m), 1320 (w), 1260 (s);

1230 (m), 1200 (w), 1190 (w), 1170 (w),
1090 (s), 1040 (m), 1020 (w), 965 (m),
905 (s), 830 (m), 802 (w), 790 (m),
765 (m), 740(m), 670 (m), 620 (m),
580 (m), 560 (m) und 520 cm^{-1} (w).

5.2. Y-Trichlorphenylazo- [1,3,3-trimethyl-indolin-2-yl] -
[2,6-diphenyl-pyran-4-yl] -pentamethinium -perchlorat 33

0,435 g (1.000mmol) 1.3.3-Trimethyl-2-(3'-formyl-3'-trichlor-phenylazo-allyliden)-indolin wurden in 5 ml Acetanhydrid 1 Stde. bei 60° mit 0,347 g (1.000mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat wie unter 4.1.1 beschrieben umgesetzt; Ausbeute: 0,60 g (79%). Nach der Reinigung durch Heißextraktion aus Benzol erhielt man violettschwarze Kristalle vom Schmp. 228° .

$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{OCl}_3$] ClO_4 (763,5) Ber. C 61,35 H 4,09 N 5,50
Gef. C 61,25 H 3,95 N 4,98

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 692 (4,73), 632 (w),
532 (s) und 371 nm
(4,24).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ war wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung auch bei höheren Temperaturen (Z) nicht möglich.

6. Darstellung des symmetrischen, kationischen Y-Formyl-penta-
methin-oxonols und-thiaoxonols sowie des entsprechenden
Y-Brom-pentamethin-oxonols

6.1. Y-Formyl-bis- [2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-tetra-
fluoroborat 36

0,328 g (1.000mmol) 4-(3,3-Diformyl-allyliden)-2,6-diphenyl-pyran wurden in 5 ml Acetanhydrid 35 min. bei 30° mit 0,335 g (1.000mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-tetrafluoroborat bzw.-perchlorat umgesetzt. Nach beendeter Reaktion mußte die

Reaktionslösung sofort mit Methanol/Trockeneis abgekühlt und der Niederschlag sofort abgesaugt werden. Die braunen, fasrigen Kristalle wurden dann gründlich mit Wasser und wenig Aethanol (abs) gewaschen. Man erhielt braunglitzernde Kristalle vom Schmp. 238-242°; Ausbeute 0,26 g (40%).

$C_{40}H_{29}O_3$] BF_4 (644,5) Ber. C 74,55 H 4,54

Gef. C 74,37 H 4,56

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 7,49 (5,01), 474 (4,27),
438 (S), 397 (4,48) und
363 nm (4,58).

IR-Spektrum des Perchlorats (KBr):

1630 (s), 1560 (w), 1509 (S), 1470 (s), 1450 (w), 1420 (m),
1369 (w), 1345 (w), 1240 (s), 1150 (s), 1080 (s), 1040 (m),
1020 (m), 995 (m), 965 (w), 920 (s), 765 (s), 675 (s),
620 (s), 600 (w), 580 (w), 560 (w), 540 (w) und 485 (w) cm^{-1} .

1H -NMR-Spektrum (CD_3NO_2 ; 80-85°):

δ = 9,74 (s), 7,90 (m), 7,50 (m) und 7,18 ppm (d, J=15 Hz).

2. γ -Formyl-bis- [2,6-diphenyl-thiapyran-4-yl] -penta- methinium-tetrafluoroborat 37

0,72 g (2.00 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat wurden in 50 ml Aethanol (abs.) mit 0,110 g (1.000 mmol) Triformylmethan versetzt. Die Lösung färbte sich nach der Zugabe von 0,200 g (2.000 mmol) Triäthylamin sofort tief blau-violett. Es wurde 4 Stdn. bei 80° gerührt. Nach 12 Stdn. fiel ein brauner glitzender Niederschlag aus, der gründlich mit Aethanol (~ 150 ml) behandelt wurde. Um das Monokondensationsprodukt herauszuwaschen wurde mehrmals mit Aethanol/Aceton (3:2) heißextrahiert. Die weitere Reinigung des Hül-senrückstandes erfolgte durch Heißextraktion mit Acetonitril. Nach dem Abkühlen erhielt man glitzernd goldbraune Kristalle vom Schmp. 291-293° in einer Ausbeute von 0,082 g (12%).

$C_{40}H_{29}S_2O$] ClO_4 (689,3) Ber. C 69,70 H 4,24

Gef. C 69,80 H 4,42

UV/VIS-Spektrum : $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Acetonitril = 754 (5,27), 693 (s), 498 (3,92) und 395 nm (4,25).

in Essigsäure = 754 , 694 (s), 548 (s) und 398 nm.

In Essigsäure konnte der Extinktionskoeffizient wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindung nicht bestimmt werden.

IR-Spektrum (KBr): 1599 (m), 1570 (w), 1510 (s), 1475 (s),
1440 (w), 1410 (m), 1295 (w), 1270 (m),
1240 (w), 1210 (m), 1180 (s), 1090 (s),
1070 (w), 995 (m), 965 (m), 907 (w),
880 (w), 760 (s), 733 (s), 685 (s),
650 (w), 615 (s), 595 (w), 575 (w),
563 (w), 425 (s), 400 (w) und 330 cm^{-1} (w).

6.3. γ -Brom-bis- [dibenzopyran-4-yl] -pentamethinium-perchlorat 39

0,393 g (1,000 mmol) Brom-malondialdehyd-dianil-dihydrobromid wurden in 20 ml Acetanhydrid unter Erhitzen auf 110° gelöst. Nach dem raschen Abkühlen wurden 0,589 g (2,000 mmol) 4-Methyl-xanthylium-perchlorat zugesetzt. Die Lösung verfärbte sich sofort tintenblau. Es wurde 24 Stdn. bei 25° gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der Niederschlag abfiltriert; Ausbeute 0,517 g (85%). Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren (6 mal) aus Acetanhydrid/Essigsäure (1:1). Man erhielt braune, fasrige Kristalle vom Schmp. 155° .

$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}[\text{ClO}_4]$ (603,9) Ber. C 61,67 H 3,34
Gef. C 61,42 H 3,41

UV/VIS-Spektrum: $\lambda_{\max}$ (log ϵ)

in Acetonitril = 803 (4,91), 753 (w) und 378 nm (4,32).

in Essigsäure = 808 und 375 nm.

In Essigsäure konnte der Extinktionskoeffizient wegen der schlechten Löslichkeit des Farbstoffs nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ war wegen der äußerst schlechten Löslichkeit der Verbindungen auch bei höheren Temperaturen nicht möglich.

Darstellung der symmetrischen und der unsymmetrischen [2.2.2] Heptamethin-Farbstoffe

1. 1.5.7.-Tris- [2,6-dimethyl-pyran-4-yl]- [2.2.2] heptamethindium - bis-tetrafluoroborat 41

0,630 g (3.000mmol) 2,4,6-Trimethyl-pyrylium -tetrafluoroborat wurden in 50 ml Aethanol (abs.) 1 Stde. mit 0,100 g (1.000mmol) Triformylmethan zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung fiel ein violetter Niederschlag an; Ausbeute 0,580 g (98%). Die Reinigung erfolgte durch Heißeextraktion mit Aethanol/Aceton und Acetonitril (ca.20 ml). Man erhielt violettglänzende Kristalle vom Schmp. $> 350^{\circ}$.

$C_{28}H_{30}O_3$] BF_4 (588,2) Ber. C 57,18 H 5,14

Gef. C 57,17 H 5,00

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 723 (4,92), 689 (4,88) und 358 nm (4,13).

1H -NMR-Spektrum (CD_3NO_2 ; 85°): δ = 8,24 (d, $J=15$ Hz), 7,39 (s), 6,87 (d, $J=15$ Hz) und 2,61 ppm (s).

IR-Spektrum (KBr): 1640 (s), 1510 (s), 1450 (w), 1420 (s), 1385 (w), 1360 (m), 1270 (s), 1225 (m), 1175 (w), 1130 (s), 1085 (s), 1030 (w), 960 (s), 848 (w), 890 (s), 715 (s), 620 (m), 540 (m) und 530 cm^{-1} (w).

7.2. 1.5-Bis- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] -7- [2,6-diphenyl-pyran-4-yl] - [2.2.2] heptamethindium-perchlorat-tetrafluoroborat 44

0,498 g (1.000mmol) γ -Formyl-bis-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat wurden in 10 ml Acetanhydrid 2 Stdn. bei 100° mit 0,347 g (1.000mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat umgesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde der violettrote Niederschlag gründlich mit Wasser gewaschen und zur Reinigung mit Aceton heißeextrahiert. Man erhielt 0,601 g (71%) dunkelgrüne

Kristalle vom Schmp. 221-223°.

$C_{46}H_{44}N_2O$] ClO_4 BF_4 (827,2) Ber. C 66,73 H 5,36 N 3,39
Gef. C 66,52 H 5,40 N 3,37

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 729 (5,00), 612 (4,87)
und 386 nm (4,49).

IR-Spektrum (KBr): 1635 (s), 1490 (s), 1363 (m), 1325(m),
1275 (m), 1225 (m), 1185 (m), 1155(m),
1070 (m), 1015 (w), 920 (s), 829 (w),
795 (s), 760 (s), 720 (w), 710(w),
680 (m), 645 (w), 620 (s), 600 (m),
580 (w), 570 (w), 545 (w), 510(w) und
490 cm^{-1} (w).

1H -NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines 1H -NMR-Spektrums war wegen
der äußerst schlechten Löslichkeit der Ver-
bindung auch bei höheren Temperaturen nicht
möglich.

7.3. 1.5-Bis- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] -7- [2,6-diphenyl
thiapyran-4-yl] - [2.2.2] heptamethindium-perchlorat-
tetrafluoroborat 45

0,498 g (1.000mmol) γ -Formyl-bis- [1.3.3- trimethyl-indolin-
2-yl] -pentamethinium-tetrafluoroborat wurden in 8 ml Acet-
anhydrid 2 Stdn. bei 100° mit 0,363 (1.000mmol) 2,6-Diphenyl-
4-methyl-thiapyryliumperchlorat zur Reaktion gebracht. Die
Lösung verfärbte sich tiefgrün. Der ausgeflockte Nieder-
schlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Aethanol (abs.) ge-
waschen . Man erhielt violettschwarze, glitzernde Kristalle;
Ausbeute 0,639 g (76%). Zur Reinigung wurde der Farbstoff
mit Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (1:2) (30 ml) und Aceton
heißextrahiert. Die analysenreine Verbindung schmolz bei
193°.

$C_{46}H_{44}N_2S$] ClO_4 BF_4 (843,2) Ber. C 65,52 H 5,26 N 3,32
Gef. C 65,39 H 5,09 N 3,26

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 773 (4,87), 622(4,75),
und 384 nm (4,29).

1H -NMR-Spektrum ($CD_3-SO-CD_3$; 70°): δ = 7,74 (m), 7,14 (d, J=
16 Hz), 4,01 (s) und 1,8
ppm (s).

4. 1-[1.3.3-Trimethyl-indolin-2-yl]-5,7-bis-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-[2.2.2] heptamethindium-perchlorat 42

0,255 g (1.000mmol) 1.3.3-Trimethyl-2-(3,3-diformyl-allyliden)-indolin wurden mit 0,694 g (2.000mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat in 10 ml Acetanhydrid 2 Tage bei 40° gerührt. Das grüne Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser und wenig Aethanol (abs.) ausgewaschen und getrocknet; Ausbeute 0,610 g (67%). Die Reinigung erfolgte durch Heißeextraktion mit Aceton (3mal). Man erhielt einen in Lösung fluoreszierenden dunkelgrünen Farbstoff, der bei 275° (Z) schmolz.

$C_{52}H_{43}NO_2](ClO_4)_2$ (912,8) Ber. C 68,42 H 4,75 N 1,54

Gef. C 68,25 H 4,66 N 1,64

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 793 (4,68), 732 (4,69), 674 (4,66), 474 (S) und 386 nm (4,46).

¹H-NMR-Spektrum: Die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums war wegen der äußerst schlechten Löslichkeit der Verbindung nicht möglich.

5. 1-[1.3.3-Trimethyl-indolin-2-yl]-5-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-7-[2,6-diphenyl-thiapyran-4-yl]-[2.2.2] heptamethindium-perchlorat 46

0,584 g (1.000mmol) γ -Formyl-[1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl]-[2,6-diphenyl-pyran-4-yl]-pentamethinium-perchlorat wurden in 10 ml Acetanhydrid 4 Tage bei 40° mit 0,363 (1.000 mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich tiefgrün. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde der violettgrüne Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser und wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet; Ausbeute 0,687 g (75%). Nach der Reinigung durch Heißeextraktion aus Methanol, Aceton und Acetonitril fiel der Farbstoff in feinen dunkelgrünen Nadeln vom Schmp. 245-247° an.

$C_{52}H_{43}NO_2](ClO_4)_2$ (928,9) Ber. C 67,24 H 4,67 N 1,51

Gef. C 67,05 H 4,78 N 1,64

UV/VIS-Spektrum CH_3CN : λ_{max} ($\log \epsilon$) = 838 (4,93), 683 (4,86)
und 398 nm (4,58).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\text{CD}_3\text{-SO-CD}_3$, 70°): δ = 8,4 (m), 7,75 (m), 4,12
(s), und 1,87 ppm (s).

7.6. 1- [1.3.3-Trimethyl-indolin-2-yl] -5,7-bis- [2,6-diphenyl-
thiapyran-4-yl] - [2.2.2] heptamethindium-perchlorat 43

0,255 g (1.000mmol) 1.3.3-Trimethyl-indolin-2-(3,3-diformyl-allyliden)-indolin wurden in 10 ml Acetanhydrid mit 0,726 g (2.000mmol) 2,6-Diphenyl-4-methyl-thiapyrylium-perchlorat versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich nach kurzer Zeit tiefgrün. Es wurde zwei Tage bei 40° gerührt. Der dunkelgrüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit viel Wasser und wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet; Ausbeute 0,482 (51%). Der Farbstoff wurde zur Reinigung mehrmals mit Aceton heißextrahiert. Man erhielt nach dem Trocknen in der Trocknepistole (4 Stdn. bei 80° über Silicagel und $\text{P}_{4}\text{O}_{10}$) ein dunkelgrünes Produkt, das bei $232\text{-}235^\circ$ unter Zersetzung schmolz.
 $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NS}_2$] (ClO_4)₂ (944,9) Ber. C 66,09 H 4,59 N 1,48
Gef. C 66,02 H 4,66 N 1,43

UV/VIS-Spektrum (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 880 (4,92), 707 (4,85)
und 401 nm (4,50).

IR-Spektrum (KBr): 1590 (w), 1475 (s), 1407 (w), 1355(w),
1300 (m), 1235 (s), 1140 (s), 1070(s),
995 (w), 927 (w), 793 (w), 750 (s),
720 (w), 710 (w), 675 (m), 620(m),
590 (m), 530 (w), 500 (w), 480 (w),
430 (w) und 409 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Die Aufnahme eines $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ war wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung auch bei höheren Temperaturen nicht möglich.

3. Chemische Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration an Eu(DPM)_3

Konz. an Eu(DPM)_3 [Mol/l]	a)		b)	
	von H^1 [ppm]	von H^2 [ppm]	von H^3 [ppm]	von H^4 [ppm]
(a) 0	9,92	9,92	-	8,02 -
(b) 0,0056	9,80	10,17	-	8,07 -
(c) 0,0080	10,12	10,48	-	8,30 8,16
(d) 0,0100	10,30	10,76	8,08 -	8,48 8,34
(e) 0,0123	10,54	11,03	8,30 8,16	8,67 8,53

a) es läßt sich nicht unterscheiden, welches der beiden NMR-Signale bei ca. 10 ppm dem H^1 - und welches dem H^2 -Aldehydsignal zuzuordnen ist. Daher ist die getroffene Zuordnung willkürlich.

b) für die Protonen H^3 und H^4 sind Dubletts zu erwarten, die erst bei höheren Konzentrationen an Eu(DPM)_3 vollständig zu erkennen sind.

9. Chemische Verschiebung von Derivaten des 1.3.3-Trimethyl-indolins

Für die lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Protonen der N-Methyl-Gruppen und der Formalladung der Stickstoffatome bei einigen Derivaten des 1.3.3-Trimethyl-indolins (vgl. Abb. 9, S. 30) wurden die nachstehenden Verbindungen vermessen.

e/e_o ^{a)}	ppm	Name der Verbindung
0	2.95	1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin
$1/3$	3.51	1.3.4-Tris- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] - [1.1.1] tetramethinium-tetrafluoroborat
$1/2$	3.63	Bis- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] -penta- methinium-tetrafluoroborat
$2/3$	4.05	1.5.7-Tris- [1.3.3-trimethyl-indolin-2-yl] - [2.2.2] heptamethindium-bistetrafluoroborat
1	4.13	1.2.3.3-Tetramethyl-indolinium-tetrafluoro- borat

a) e/e_o = Formalladung am N-Atom des 1.3.3-Trimethylindolin-Restes.

C. Literaturverzeichnis

1. R. Wizinger, Angew. Chem. 51 , 895 (1938)
2. S. Boyd, C.A. 43 1988 (1949)
3. J.H. van Allen, G.A. Reynolds, J.org.Chem.34, 2736 (1969)
J.org.Chem.33, 4418 (1968)
4. H.Bredereck, F. Effenberger, Angew. Chem. 77 , 219 (1965)
5. S. Dähne, Z.Chem. 5 , 441 (1965)
6. Z.Arnold, Coll.czech.chem.Comm. 25 , 1318 (1960)
7. C.Reichardt, W.Mormann, Chem. Ber. 105,1815 (1972)
8. W.Dilthey, Ber.Deut.Chem.Ges. 54 , 825 (1921)
9. W.Kraft , Diss. Marburg 1962
10. H.Staudinger, LiebigsAnn.Chem. 384 , 38 (1911)
11. R.Fuson, J.Amer.Chem. Soc. 58 , 2450 (1936)
12. K.Dimroth, Angew. Chem. 72 , 338 (1960)
13. R.Wizinger, Helv. Chim. Acta 40 , 1305 (1957)
14. R.Wizinger, Chem.Ber. 92 , 2309 (1959)
15. R.Wizinger, Helv. Chim. Acta 39 , 217 (1956)
16. H.Hill, Ber.Deut.Chem.Ges. 15 , 1906 (1882)
17. P.Fanta, Org. Syn. Vol IV , 844 (1963)
18. Z. Arnold, Coll czech. chem. Comm. 25 , 1318 (1960)
19. E. Gard, A.T.Balaban, C.A. 78 , 146995 k (1973)
Rev.Roum. chim. 18, 257 (1973)
20. H.Simalty, H.Strzelecka,Tetrahedron 27 , 3503 (1971)
21. C.Reichardt, Liebigs Ann.Chem. 715 , 74 (1968)
22. R.Radeglia, Z.Chem. 2 , 73 (1973)
23. V.Ammon, Angew. Chem. 16 , 737 (1972)
24. G.Scheibe, W.Seiffert, Tetrahedron Lett. 5053 (1966)
25. G.Scheibe, W.Seiffert , Z.Elektrochem. , Ber. Bunsenges.
Physik. Chem. 67 , 560 (1963)
26. H.S.Gutowsky, C.H.Holm,J.chem. Phys. 25, 1228 (1956)
27. J.C.Calder, P.J.Garratt, Tetrahedron (London) 25, 4023
(1969)
28. H.Kessler, Angew. Chem. 82 , 237 (1970)
29. W.Mormann , Diss. Marburg 1971
30. L.G.S. Brooker, J.Amer. Chem.Soc. 67 ,1875 (1945)
" " " " 73, 1087 (1951)

31. R.Wizinger-Aust, *Compte rendu du XXVII Congrès International de chimie Industrielle, Bruxelles 1954*
32. K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann, F.Bohlmann, *Liebigs Ann.Chem.* 661 , 1, (1963)
33. W.Hoppe, F.Baumgärtner , *Z.Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.,* 108, 328 (1957); *C.A.*51, 17319 (1957)
P.J. Wheathy, *J.Chem.Soc. (London)* 1959, 3245 u. 4096
G.Scheibe, W.Seiffert, *Tetrahedron Lett. (London)* 1966, 5053
- 34a) H.Kuhn, "Die Methode des Elektronengases, Vorträge am internationalen Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronen-Systeme" in Konstanz (1963)
- 34b) H.Kuhn, *Fort. Chem.Org.Naturstoffe (Herausgeber Zeckmeister)* 16 , 169 (1958); 17 , 404 (1959)
- 34c) H.Kuhn, *Z.Elektrochem.* 53 , 165 (1943)
- 35) R.Wizinger, *Hel. Chim. Acta* 49 , 2046 (1966)
- 36) A.Balaban, *J.Chem.Soc.* 1646-9 (1964)
- 37) F.J.Adrian, *J.Chem. Phys.* 28 , 608 (1958)
- 38) M.J.S.Dewar in v.Gray (Herausgeber) *Steric Effekts in Conjugated Systems* S.46 Butterworths, London 1958, *C.A.* 53 , 19837 (1959)
- 39) A.Balaban, *Tetrahedron* 18, 1083 (1962)
- 40) A.R.Katritzky, *Spectrochim. Acta* 17 , 64 (1961)
- 41) H.A.Staab, *Einführung in die theor. org. Chem.*
- 42) J.Kelemann, R.Wizinger , *Helv. Chim. Acta* 45 , 1908 (1962)
- 43) R.Wizinger, *Chem. Ber.* 93 , 1533 (1960)
- 44) Dr.O.Weißbach, *Beilstein Institut für Literatur der org. Chem.* Dr. H.-G.Boit, *Chem. Frankfurt (Main)*
- 45) IUPAC , *Nomenclature of Org. Chem , Section C-8 2.2 und C-84.3, Butterworths, London (1969),*
vgl. auch A.M. Patterson, L.T.Capell *The Ring Index, 2.Aufl. Supplement III. Nr. 13802*
Amer. Chem. Soc. Washington 1965
- 46) Houben-Weyl, *Methoden der org. Chem.* 4.Aufl. Bd I/2, S. 765

- 47) H.Kaiser, Diss.Marburg 1959
- 48) W.Dieckmann, L.Platz, Ber.Deut.Chem.Ges. 37 , 4638(1904)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Christian Reichardt danke ich herzlich
für sein Interesse und die Unterstützung
bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Brigitte Schäfer, geboren am 10. September 1943 in
Wetzlar (Hessen)

1950-1955 Volksschule in Wetzlar und Bad Hersfeld

1955-1964 Gymnasium in Bad Hersfeld

21.2.1964 Abitur an der Luisenschule in Bad Hersfeld

1964 (SS) Germanistikstudium an der Philipps-Universität Marburg

1964-1971 Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg

9.11.66 Vordiplom in Chemie

18.12.69 Diplom-Hauptprüfung; danach Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Chris. Reichardt am Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg;

22.1.71 Chemiediplom

März 1971 Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Chris. Reichardt am Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg
ab September 1970 wissenschaftliche Hilfskraft im Mediziner - und Analytischen Praktikum.

Meine akademischen Lehrer waren

die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Dimroth, Kirmse, Kuhn, Musso, Nöth, Reichardt,
G.Schmid, W.Schmid, Seelig, Witzel.



